Beitrag zur Kenntnis der Potentiale einiger Metalle und deren binären Legierungen im fremdionigen Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von

Albert Zellweger
aus Basel und Trogen

Basel – Basler Druck- und Verlagsanstalt – 1930

Beitrag zur Kenntnis der Potentiale einiger Metalle und deren binären Legierungen im fremdionigen Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel
vorgelegt von

Albert Zellweger
aus Basel und Trogen

Basel – Basler Druck- und Verlagsanstalt – 1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. A. L. Bernoulli* und *Dr. A. Schmid.*

Basel, den 30. Oktober 1929.

Der Dekan: Prof. Dr. *G. Senn.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel durchgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Vorsteher des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli,

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zum Arbeiten auf diesem interessanten Gebiet, für seine Unterstützung sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Apparate und Mittel des Instituts zur Verfügung stellte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0047

Übersicht.

Einleitung 7

I. Teil: Normal- und Legierungspotentiale:

1. Geschichtliches:
Normalpotentiale 15
Legierungspotentiale 16

2. Theoretische Vorbetrachtungen 21

3. Experimentelles:

A. Messmethoden 27
I. Ohne Strombelastung 27
II. Mit Strombelastung 28

B. Messinstrumente
I. Ohne Strombelastung 29
II. Mit Strombelastung 29

C. Bezugselektroden
I. Ohne Strombelastung 30
II. Mit Strombelastung 31

D. Elektrolyte 32

E. Versuchselektroden 33

F. Vorbehandlung der Elektroden und Durchführung der Messungen 34
1. Abhängigkeit vom Alter der Elektrode 35
2. Abhängigkeit von der Zeit, mit der sich die Elektrode im Elektrolyten befindet 36
3. Abhängigkeit vom Schmirgeln 38
4. Abhängigkeit von chemischer Vorbehandlung 41
5. Abhängigkeit vom Anlassen (Tempern) 42

G. Messergebnisse
I. Potential der reinen Metalle, Beobachtungen und theoretische Folgerungen 42
a) Allgemeines 45
b) Potentialbildung 45
c) Das absolute Normalpotential 47
II. Potential der binären Legierungen 48
a) Allgemeines 48
b) Blei-Zinn-Legierungen 49
c) Blei-Antimon-Legierungen 64
d) Zinn-Antimon-Legierungen 79
e) Aluminium-Zinn-Legierungen 93
f) Orientierende Messungen an fünf weiteren Legierungen: Pb-As, Mg-Pb, Mg-Sn, Zn-Sn und Zn-Sb 115

4. Theoretische Deutung der Resultate:

A. Potential der reinen Metalle 125
B. Von der Passivität 125
C. Potential der binären Legierungen 127
I. Allgemeines 127
II. Spezielles 139
D. Von der Amalgamation 142

5. Zusammenfassung des I. Teils:

a) Allgemeines 145
b) Potential der binären Legierungen 145
c) Passivität 146

II. Teil: Beitrag zur Bestimmung des Aluminiumpotentials:

1. Geschichtliches 149

2. Theoretische Vorbetrachtungen 153

3. Experimentelles:

A. Messmethoden, Messinstrumente etc. Vorbehandlung der Elektroden und Durchführung der Messungen 158
Amalgamieren des Aluminiums 159

B. Messergebnisse 160
1. Gewöhnliches Aluminium 160
2. Legiertes Aluminium
a) Legierungen mit Zinn 161
b) Legierungen mit Quecksilber 161
c) Amalgamierte Aluminium-Zinn-Legierungen 163

4. Theoretische Deutung der Resultate 165

5. Zusammenfassung des II. Teils 168

Lebenslauf 171

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, einige Reihen binärer Legierungen mit typischen Schmelzdiagrammen in bezug auf ihre EMK durchzumessen. Damit wollte bezweckt werden:

1. womöglich die Frage zu entscheiden, ob die Legierungs-Potentialkurve irgendwelche deutlichen Analogien zu den Schmelzdiagrammen zeige oder nicht,

2. die bisherigen, zum Teil unsicheren Anschauungen über dieses Gebiet nach Möglichkeit zu bestätigen oder zu verwerfen, und

3. einige weitere Anhaltspunkte zur Erklärung der Passivität zu erhalten.

Wie im geschichtlichen Teil näher erörtert werden soll, ist eine Beziehung zwischen der Potentialkurve einer Legierung und dem Konstitutionsdiagramm derselben schon verschiedentlich festgestellt worden[1]), jedoch mit wenigen Ausnahmen[2]) stets unter ganz speziellen Bedingungen.

Es lag darum auf der Hand, solche Messungen nunmehr unter möglichst verschiedenen Bedingungen vorzunehmen und dabei nachzusehen, wie sich die Resultate unter Einhaltung dieser Gesichtspunkte verhalten werden. Wie im Verlauf dieser Abhandlung gezeigt werden soll, erleiden die bisherigen Anschauungen dadurch eine gewisse Abänderung, doch erwies sich auch in erhöhtem Masse die Möglichkeit, an Hand der Potentialkurve einer Legierungsreihe auf die An- oder Abwesenheit chemischer Verbindungen der beiden Legierungskomponenten zu schliessen.

Das Hauptgewicht dieser Arbeit liegt nicht allein auf dem experimentellen Teil, sondern auch auf einer möglichst lückenlosen historischen Zusammenstellung sämtlicher in dieses Gebiet schlagender Abhandlungen, sowie einer eingehenden Darlegung der verschiedenen theoretischen Betrachtungen der einzelnen Autoren nebst einer Diskussion derselben.

Ferner habe ich versucht, neben eigenen Experimenten auch eine Reihe bereits früher angestellter Untersuchungen zur Deutung nach den aus dieser Arbeit hervorgegangenen Anschauungen heranzuziehen.

---

[1]) *Laurie:* Journ. Chem. Soc. Trans. *53*, 104 (1888); *55*, 677; *65*, 1031; Phil. Mag. *33*, 94 (1892). — *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 123 (1899). — *Raoult:* Comp. Rend. *75*, 1103 und *76*, 156. — *Reinders:* Z. ph. Ch. *42*, 225. — *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 1 (1907); Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst. 1906; Journ. Russ. Ch. Ges. 1907.

[2]) *Laurie:* Journ. Ch. Soc. *53*, 104 (1888).

Die *Nernst*'sche Theorie der Potentialbildung[3]) und insonderheit deren Anwendung auf die Potentiale der Metallgemische[4]) veranlasst die meisten Autoren, Messungen von Legierungspotentialen nach der oben erwähnten speziellen Art durchzuführen, die darin besteht, dass das Potential einer Legierung gegen das reine, negativere Metall derselben bestimmt wird (z. B. Kupfer-Zink-Legierungen gegen Zink), wobei als Elektrolyt eine Salzlösung bestimmter Ionenkonzentration *des negativeren Metalls* (bei Kupfer-Zink z. B. 1-n Zinksulfat) dient. Die verschiedenen Autoren arbeiteten meist mit ziemlich hoch konzentrierten Lösungen, manchmal auch mit gesättigten.

Reinders[5]), um ein Beispiel zu nennen, bezeichnet die Bestimmung von Legierungspotentialen unter Benützung eines fremdionigen Elektrolyten als Fehler, da nach der *Nernst*'schen Theorie die EMK auf diese Weise abhängig sei von der zufälligen Menge der Metalle, welche sich von der Elektrode gelöst hat[6]).

Es liegt darum auf der Hand, einen Elektrolyten vorzuschlagen, der die beiden Ionen der Legierungskomponenten in solchem Verhältnis enthält, dass sie sich mit der entsprechenden Legierung im Gleichgewicht befinden. Nach den u. a. auch von *Bornemann*[7]) erläuterten und für die erwähnten Autoren[8]) massgebenden Gesichtspunkten soll indessen dieser Forderung genügt sein, wenn als Elektrolyt nur das unedlere Metall in bestimmter Ionenkonzentration verwendet wird. Als Begründung dient der Umstand, dass die Lösungstensionen der meisten Metalle sehr verschieden seien, wodurch im Gleichgewichtszustand nur eine unerheblich kleine Konzentration der Ionen des edleren Metalls existieren könne. Die zum Gleichgewicht nötige geringe Menge Ionen des edleren Metalls werde von der Legierung von selbst geliefert.

Die Vorversuche zur vorliegenden Arbeit haben jedoch gezeigt, dass die Menge der in einem neutralen, *fremdionigen* Elektrolyten in Lösung gehender Metalle äusserst gering ist und das Potential nicht um praktisch messbare Beträge ändert, der etwa entstehende Fehler ist ein kleiner Bruchteil der weiter unten zu besprechenden Unsicherheit bei Potentialmessungen, die nicht umgangen werden kann. Somit darf dieser kleine Fehler neben dem viel grösseren ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Wird hingegen zu Legierungs-Potentialmessungen ein Elektrolyt verwendet, der eine bestimmte Ionenkonzentration der unedleren

[3]) *Nernst:* Theoret. Ch. 10. Aufl. 835 ff. (Stuttgart Ferd. Enke); Z. ph. Ch. *4*, 129 (1889).

[4]) *Nernst:* Z. ph. Ch. *22*, 539 (1897).

[5]) *Reinders:* Z. ph. Ch. *42*, 225/226.

[6]) Vgl. Fussnote 122.

[7]) *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, Teil I, S. 22—24 (Halle a. S., bei Wilhelm Knapp 1909).

[8]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 123. — *Reinders:* Z. ph. Ch. *42*, 225. — *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 1 (1906); Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst. 1906; Journ. Russ. Chem. Ges. 1907.

Komponente der Legierung enthält, so besteht für diese Komponente ein Spezialfall: Metall in *seiner* Ionenlösung. Dies bedingt aber eine, in jedem dieser Spezialfälle verschiedene, Beeinflussung der Potentialmessung. Dabei befindet sich die edlere Komponente in diesem Fall *dennoch* in fremdionigem Elektrolyten. Diese Subjektivität des Elektrolyten gegenüber der Elektrode kann aber insbesondere dann zu Fehlresultaten führen, wenn die Konzentration der edleren Komponente in der Legierung bedeutend überwiegt.

Nach dem eben Gesagten dürfte sich bei Legierungs-Potentialmessungen das objektivste Bild ergeben, wenn hierzu ein für *beide* Komponenten fremdioniger Elektrolyt verwendet wird. Um für die verschiedenen Legierungsreihen einen *allgemein* geltenden Überblick zu bekommen, erscheint es am gegebensten, für die Messung einer jeder derselben immer ein und denselben Elektrolyten zu verwenden.

Diese Gesichtspunkte galten als Grundlinien für die vorliegenden Untersuchungen. Infolgedessen sind dieselben nicht auf der *Nernst*schen Theorie aufgebaut, im Gegensatz zu den früheren ähnlichen Arbeiten.

Zur Orientierung über Potentialmessungen in fremdionigen Elektrolyten wurde vorerst eine Reihe reiner Metalle zu solchen Untersuchungen herangezogen (vgl. Tabelle 3, S. 43), um dadurch einen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten zu bekommen.

Die bereits erwähnte *Unsicherheit* der bis heute vorgenommenen Messungen besteht darin, dass bei diesen als Gegenelektrode der Kette stets das reine, negativere Metall der Legierung verwendet wurde. Dies bedingt insofern einen Fehler, als nämlich Elektroden wie Zink in Zinksulfat, Blei in Bleinitrat und überhaupt alle derartigen Kombinationen niemals eine konstante EMK ergeben. Sie ändern ihr Potential mit der Zeit und mit der Temperatur in ziemlich weiten Grenzen; auch ist dieses von allen möglichen Umständen, wie Oberflächenbeschaffenheit, wobei die Passivität berücksichtigt werden muss[9]), Einwirkung des Luftsauerstoffes, der gelösten Ionen und anderem mehr abhängig. Vor allem zeigt sich, wie bei den Messergebnissen näher besprochen werden soll, dass jedes Metall sofort nach dem Giessen ein erheblich negativeres Potential aufweist als nach Lagerung. Diese Differenz der EMK beträgt bei den Metallen im allgemeinen bis 50 Millivolt, bei Aluminium ist sie bedeutend grösser. Das Potential sinkt vom Moment des Giessens an innert einiger Minuten oder Stunden bis zu einem stabilen Grenzwert.

Herschkowitsch[10]) verwendet darum als Gegenelektrode stets frisch

[9]) Vgl. *Rathert:* Über die Passivität der Metalle, Z. ph. Ch. *86*, 593. — *Centnerszwer* und *Sachs:* Überspannung und Passivität, Z. ph. Ch. *87*, 759. — *Schmidt:* Über Passivität, mit Maria König, Speidel, sowie Meyer und Liesenfeld, Z. ph. Ch. *106*, 105 ff. (1923) — *Stapenhorst:* Über Passivität, Z. ph. Ch. *92*, 238 (1918). — *Nernst:* Theoretische Ch. (10. Aufl.) S. 857 ff. — Vgl. auch den speziellen Teil meiner Abhandlung S. 34 ff. und 125 ff.

[10]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 138.

gegossenes Metall. Dies bedingt jedoch nur eine Ungenauigkeit mehr, da infolge des Sinkens der EMK dieser Elektrode die Resultate auf 20 bis 50 Millivolt unsicher werden. Diesen Fehler begeht auch *Puschin*[11]). Aus diesen Gründen sind auch alle derartigen Elektroden nur mit einer Genauigkeit von *höchstens 10 Millivolt* reproduzierbar[12]).

Die nämliche Ungenauigkeit besteht selbstverständlich ausser für die erwähnte, früher gebräuchliche Bezugselektrode im gleichen Mass auch für die *zu messende* Elektrode. Für die letztere lässt sie sich natürlich nicht umgehen; um so mehr schien es angebracht, wenigstens für die Bezugselektrode grösstmögliche Genauigkeit zu schaffen. Es wurde darum als solche die Normal-Kalomelelektrode gewählt.

Wenn trotz der unumgänglichen Unsicherheit die Messungen bei meinen Untersuchungen bis zur dritten Dezimalstelle angegeben wurden, so geschah dies darum, um die Fälle, bei denen dies noch möglich ist, nicht zu übersehen. In andern Fällen ist indessen für die Beurteilung der dritten Dezimale Vorsicht geboten. Sie wurde aber auch hier beibehalten, gerade um zu zeigen, mit welcher Unsicherheit man es zu tun hat, und um zu beweisen, dass Änderungen in der dritten Dezimale bis zu 9 Einheiten rein willkürlich sein können.

Im weiteren haben sich im Verlauf dieser Arbeit neue Gesichtspunkte zur experimentellen Bestimmung des *Aluminiumpotentiales* herausgestellt, über welches bis heute trotz der grossen Zahl der Abhandlungen neben theoretischen Spekulationen nur wenige Messungen von wirklich praktischem Wert vorliegen[13]). Dieser Teil der Arbeit fällt allerdings aus dem Rahmen der ursprünglich gestellten Aufgabe etwas heraus, wurde aber dennoch in einem gesonderten Teil beigefügt.

Wo es möglich war, wurden die Potentialmessungen auch unter Strombelastung wiederholt, wobei als Gegenelektrode die von Alfred *Schmid*[14]) vorgeschlagene Bromelektrode diente; dieser Elektrode können Ströme von 100 MA/cm² entnommen werden, ohne dass ihre EMK abfällt.

Hier wäre noch der Umstand zu erwähnen, dass über die Benennung für das Normalpotential noch Unklarheit herrscht. Von einem stark negativen Potential sprechen die einen Autoren als von einem *hohen* Potential, andere gerade umgekehrt, entsprechend dem Vorzeichen, von einem *niedrigen*. Wieder andere umgehen diese Benennung und sprechen nur vom positiveren und negativeren Wert; auch der

---

[11]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 1 ff.

[12]) Abhdlg. d. d. Bunsen-Ges. II 194 (1911).

[13]) Z. B. *Neumann* und *Richter:* Z. El. Ch. *31*, 303. — *Smits* und *Gerding:* Z. El. Ch. *31*, 304 ff. — Ferner *Kahlenberg* und *Montgomery* u. a. (vgl. Teil II dieser Abhdlg.).

[14]) Prof. Dr. *Alfred Schmid*, phys. ch. Inst. der Univ. Basel, noch nicht veröffentlicht; vgl. den speziellen Teil, S. 31 ff.

Ausdruck unedles und edles Potential findet vielfach Anwendung. Dies kompliziert aber die Darlegungen.

Nach meiner Überlegung scheint doch der Ausdruck *hoch* für negative und *niedrig* für positive Werte, also entgegengesetzt den Vorzeichen, richtiger zu sein, wennschon dies paradox klingt; aber eine nach den Vorzeichen richtige Benennung wäre *praktisch* paradox.

Denn es sind eben die Vorzeichen, die nicht das Richtige aussagen:

Je negativer ein Metall ist, um so grösser ist seine Lösungstension, seine chemische Affinität, überhaupt um so aktiver ist sein ganzes Verhalten. Je mehr positiv es ist, um so kleiner sind diese Eigenschaften.

Daraus folgt, dass ein negatives Potential die Eigenschaften als gross, ein positives diese hingegen als klein anzeigt, wodurch sich auch die graphische Darstellung sinngemäss ergibt: negative Werte müssen auf der Ordinate nach oben, positive nach unten abgetragen werden. Für die Kurven wurde von den erwähnten Autoren der Begriff, auch wenn die *Benennung* nicht so war, fast stets in diesem Sinn angewendet.

I. Teil.

Normal- und Legierungspotentiale.

1. Geschichtliches.

Messungen von *Elektrodenpotentialen* mit verschiedenen, also fremdionigen Elektrolyten wurden 1892 und 1893 von *Bancroft*[15]) vorgenommen, welcher dadurch zum Schluss kommt, dass zwei Metalle, gemessen in verschiedenen Elektrolyten gleicher Konzentration, dasselbe Potential geben, ausgenommen wenn eine der Elektroden Quecksilber oder Platin ist. Von ähnlichen Untersuchungen sei noch die Arbeit von *Oberbeck* und *Edler*[16]) und diejenige von *Paschen*[17]) genannt.

Derartige Bestimmungen unter Anwendung verschiedener *Säuren* liegen vor aus dem Jahr 1895 von *Ostwald*[18]) und ausführlicher noch von *Schilow* und *Lepin*[19]).

Viel häufiger als diese Messungen der EMK reiner Metalle mit fremdionigen Elektrolyten wurden solche Bestimmungen unter Benutzung eines das Ion der Elektrode enthaltenden Elektrolyten, eben die Bestimmung der

Normalpotentiale

vorgenommen. Die Resultate der sehr grossen Zahl dieser Untersuchungen sind unter Hinweis auf die Arbeit zusammengestellt in den Abhandlungen der deutschen *Bunsen-Gesellschaft*[20]), wo übrigens auch jegliche wissenswerte Angabe über das Gebiet der Normalpotentiale zu finden ist. Es genügt darum, wenn ich mich hier mit dem Zitieren auf einige der wichtigen beschränke und im übrigen auf die genannte Zusammenstellung verweise.

Eine der ersten Abhandlungen über Elektrodenpotentiale ist diejenige von *Wright* und *Thomson*[21]) aus dem Jahr 1885. Ein Jahr später veröffentlicht *Laurie*[22]) einige Resultate. Es folgt dann die grundlegende theoretische Arbeit von *Nernst*[23]). Die ebenfalls in dieses Gebiet gehörenden Veröffentlichungen von *Bancroft*[24]), 1892 und

---

[15]) *Bancroft:* Das chemische Potential der Metalle, Z. ph. Ch. *10*, 387 und *12*, 289.
[16]) *Oberbeck* und *Edler:* Wied. Ann. *42*, 209 (1891).
[17]) *Paschen:* Wied. Ann. *43*, 568 (1891); Phil. Mag. (5) *33*, 28 (1892).
[18]) *Ostwald:* Z. ph. Ch. *14*, 224 (1895).
[19]) *Schilow* und *Lepin:* Z. ph. Ch. *100*, 445.
[20]) Abhdlg. d. d. Bunsen-Ges., Band II 1911.
[21]) *Wright* und *Thomson:* Phil. Mag. (5) *19*, 209 (1885).
[22]) *Laurie:* Phil. Mag. (5) *22*, 213 (1886).
[23]) *Nernst:* Z. ph. Ch. *4*, 129 (1889); *Nernst:* Theoret. Ch. 10. Aufl. S. 835 ff.
[24]) *Bancroft:* Z. ph. Ch. *10*, 387 und *12*, 568 (1892/93).

1893, wurden bereits erwähnt; in diese Zeit fallen auch die Abhandlungen von *Nernst* und *Tamman*[25]) und *Le Blanc*[26]). Es folgen dann: *Neumann*[27]) (1894), *Nernst*[28]) (1896 u. 1897), *Bodländer*[29]) (1898), *Wilsmore*[30]) (1900), *Muthmann* und *Frauenberger*[31]) (1904), *Cofetti* und *Foerster*[32]) (1905). Schliesslich wäre noch *Kistiakowsky*[33]) zu nennen, der 1909 eine Arbeit veröffentlichte, mit dem Titel: „Die Elektrodenpotentiale und die elektrochemischen Reaktionen." Derselbe Autor schrieb übrigens im Jahr 1908 eine „Zur Methodik der Messungen von Elektrodenpotentialen" betitelte Abhandlung[34]), die manchen wichtigen Anhaltspunkt für derartige Messungen gibt.

Nach 1910 finden sich weniger mehr Arbeiten von allgemeinem Charakter, wie die vorerwähnten, das Gebiet wird so gross und unübersichtlich, dass sich die Autoren meist auf ein Element oder eine Gruppe beschränken. Es würde zu weit führen und für die vorliegenden Darlegungen auch wertlos sein, hier auch nur auszugsweise einige Arbeiten zu nennen. Für meine Ausführungen kommen von diesen speziellen Arbeiten nur diejenigen über Legierungspotentiale und über das elektrochemische Verhalten des Aluminiums[35]) in Betracht.

An dieser Stelle wäre nur noch zu erwähnen die Zusammenstellung von Elektrodenpotentialen von *Le Blanc*[36]), *Gerke*[37]) und die Untersuchungen von *Neumann* und *Richter*[38]) (1925), welche die Normalpotentiale der seltenen Erden und des Aluminiums aus der Zersetzungsspannung der geschmolzenen Salze bestimmen.

Als weitere Zusammenfassung über die Arbeiten und theoretischen Betrachtungen sei die Einleitung zum II. Band von *Guertlers* Metallographie[39]) genannt, die, ausgehend von der *Nernst*'schen Theorie, einen guten Überblick über das Wesen der Potentialbildung, im allgemeinen und im speziellen, gibt.

Die ersten Untersuchungen an

Legierungen

dürften diejenigen von *Laurie*[40]) sein. Er beschränkt sich hauptsächlich auf Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Legierungen, wobei er

[25]) *Nernst* und *Tammann:* Z. ph. Ch. *9*, 1 (1892).
[26]) *Le Blanc:* Z. ph. Ch. *12*, 343 (1893).
[27]) *Neumann:* Z. ph. Ch. *14*, 193 (1894).
[28]) *Nernst:* Ber. d. d. ch. Ges. *30*, 1557 (1897); Beil. z. Wied. Ann. *58* (1897).
[29]) *Bodländer:* Z. ph. Ch. *27*, 57 (1898).
[30]) *Wilsmore:* Z. ph. Ch. *35*, 291 (1900).
[31]) *Muthmann* und *Frauenberger:* Sitzungsbericht d. Bayr. Akad. 1904.
[32]) *Cofetti* und *Foerster:* Ber. d. d. ch. Ges. *34*, 201; *38*, 2934.
[33]) *Kistiakowsky:* Z. ph. Ch. *70*, 206 (1905).
[34]) *Kistiakowsky:* Z. El.-Ch. *14*, 113 (1908).
[35]) Vgl. d. II. Teil, S. 149 dieser Abhandlung.
[36]) *Le Blanc,* Elektrochemie (7. Aufl.,) S. 262.
[37]) *Gerke:* Chem. Rev. I 377 ff. Cambridge Mass.
[38]) *Neumann* und *Richter:* Z. El. Ch. *31*, 287 (1925).
[39]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil (Kremann) S. 1—37.
[40]) *Laurie:* Journ. Chem. Soc. Trans. *53*, 104; *55*, 677; *65*, 1031; Phil. Mag. *33*, 94.

als Elektrolyt neben Kochsalz- auch Zinksulfat- resp. Zinnchlorid- und Zinnjodidlösung benutzt. Seine Resultate lassen bereits auf chemische Verbindungen der Legierungskomponenten schliessen. *Ostwald*[41]) behandelt ebenfalls das Gebiet und kommt zu der Theorie der Deckschicht, zur Erklärung der anormalen Spannungen. Diese wird von *Haber*[42]) aufgegriffen und an Hand von Versuchen ausführlich besprochen. Theoretisch geht 1897 *Nernst*[43]) auf das Potential von Metallgemischen ein. Seine Theorie wird 1898 von *Ogg*[44]) geprüft und richtig befunden[45]).

Schon bedeutend eingehender und auch strenger als *Laurie* behandelt 1899 *Herschkowitsch*[46]) das Gebiet der Legierungspotentiale. Seine Untersuchungen bilden den einen Teil seiner „Beitrag zur Kenntnis der Metallegierungen" betitelten Arbeit und stellen, wie er selbst sagt, eigentlich eine Wiederholung der Untersuchungen *Laurie*'s dar, jedoch eben unter Einhaltung bedeutend grösserer Genauigkeit und unter Vermeidung der bereits von *Ostwald*[47]) hervorgehobenen und auch von *Reinders*[48]) erwähnten Fehler. *Herschkowitsch* betrachtet die Lehre von *Ostwald*[49]) als Grundlage für seine Arbeit und wählt dementsprechend die Reihe seiner Legierungen. Ob und wie weit diese, auch von *Bornemann*[50]) vertretene Theorie als Grundlage dienen und für solche Untersuchungen massgebend sein kann, soll im Kapitel „Theoretisches" diskutiert werden.

Herschkowitsch folgert aus dem Resultat seiner Untersuchungen:

1. Dass diese eine Bestätigung für die Theorie der festen Lösungen[51]) liefern.
2. Dass sie die Theorie von *Ostwald*, wonach jeder Körper oder jedes System beim Übergang vom labilen in den stabilen Zustand durch den metastabilen Zustand hindurchgeht, auch für die Metalle bestätigen.
3. Dass sie die Anwesenheit der von *Wiedemann*, *Matthiessen*, *Laurie* u. a. gefundenen chemischen Verbindungen der Metalle in den Legierungen bestätigen (dies sind: $ZnSb_2$, Zn_4Ag, Zn_2Cu, $SnAg_4$ und $SnCu_3$).
4. Dass ein auch im festen Zustand in allen Verhältnissen mischbares Gemenge zweier Metalle nicht zu ermitteln sei.

---

[41]) *Ostwald:* Lehrb. d. allg. Ch. (2. Aufl.) Bd. 2, S. 907 ff.
[42]) *Haber:* Z. El. Ch. *8*, 541.
[43]) *Nernst:* Z. ph. Ch. *22*, 539 (1897).
[44]) *Ogg:* Z. ph. Ch. *27*, 285 (1898).
[45]) Vgl. auch den theoretischen Teil.
[46]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 123 (1898).
[47]) *Ostwald:* Z. ph. Ch. *14*, 750.
[48]) *Reinders:* Z. ph. Ch. *42*, 225.
[49]) *Ostwald:* Lehrb. d. allg. Ch. (2. Aufl.) 1. Bd. 1023—1030.
[50]) *Bornemann*, Die binären Metallegierungen, I, S. 22.
[51]) *van't Hoff*, Z. ph. Ch. 5, 322.

Aus dem Jahr 1902 stammt die bereits erwähnte Arbeit von *Reinders*[52]), der die Sache mehr nur vom theoretischen Standpunkt aus behandelt und seinen Betrachtungen die Phasenlehre zugrunde legt.

Wohl die ausführlichsten Untersuchungen dürften die 1906 veröffentlichten von *Puschin*[53]) sein. Er zieht eine grosse Reihe von Legierungen für diese bei und benutzt mit wenigen Ausnahmen ebenfalls eine 1-n Salzlösung des negativeren Metalls der Legierung als Elektrolyt und als Gegenelektrode das reine, negativere Metall, was, wie bereits in der Einleitung auseinandergesetzt[54]), eine gewisse Unsicherheit der Messungen bedingt. Trotzdem gibt er die Resultate bis auf 1 Millivolt an.

Puschin ist der erste, der auf die Abhängigkeit des Potentials der Legierungen von der Zeit aufmerksam macht, einen Umstand, der auch bei der vorliegenden Arbeit eine grosse Rolle spielt und welchen er zu deuten und ihm gleichzeitig auszuweichen sucht, indem er die Elektroden längere Zeit im Elektrolyt belässt. Er kommt auf diese Weise zu konstanten Werten, was, wie er sagt, bei *Laurie* und *Herschkowitsch* nicht der Fall war, und glaubt mit dieser Methode noch tiefer in die Materie einzudringen und das Wesen der Dinge zu deuten, wo andere Methoden versagen. Seine Arbeit unterscheidet sich von den bis dahin gemachten derartigen Untersuchungen in erster Linie in der Anzahl der zu den Messungen herangezogenen Legierungen. Ferner teilt er seine Legierungen nicht wie *Herschkowitsch* nach der Lehre der Metallurgie, sondern nach den Gruppen des periodischen Systems ein und betrachtet darum seine Resultate in erster Linie von diesem Standpunkt aus.

Zur klaren Beurteilung dieser Resultate stellt er verschiedene Ergebnisse einander gegenüber. Es würde hier zu weit führen, seine Schlussfolgerungen genau wiederzugeben, auch spielen sie für die vorliegenden Untersuchungen eine mehr untergeordnete Rolle, so dass es genügt, wenn ich sie in kurzen Zügen darlege und sonst auf die Arbeit selbst verweise[55]). Der Verfasser glaubt, eine Analogie der Verbindungsmöglichkeiten verschiedener Metalle der gleichen Gruppe mit andern Metallen festzustellen. Ferner konstatiert er, dass die leichten Metalle der zweiten Gruppe vorwiegend Verbindungen mit Schwermetallen der ersten Gruppe bilden, während sich die schweren Metalle der zweiten Gruppe bevorzugend mit den leichten der ersten Gruppe vereinigen. Als Beispiel für die erste Art nennt er die Messinge, als solche für die letztere die Alkaliamalgame.

Nach *Puschin* finden sich keine ausschlaggebenden Arbeiten von allgemeinem Charakter mehr, obschon noch mehrere Autoren Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten von Legierungen vor-

---

[52]) *Reinders:* Z. ph. Ch. *42*, 225 ff.
[53]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 1 (1907).
[54]) Vgl. S. 9 ff.
[55]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 43—45.

genommen haben; ein jeder derselben beschränkt sich eben auf ein spezielles Gebiet. Es erübrigt sich, diese Arbeiten hier aufzuzählen, da eine ausführliche Zusammenstellung derselben bis 1921 bei *Guertler*[56]) zu finden ist, wo auch sämtliche Resultate aufgeführt sind. Ebendaselbst ist eine Zusammenfassung der verschiedenen diesbezüglichen theoretischen Betrachtungen vorhanden. Seit 1921 ist anscheinend nicht mehr viel in dieser Richtung gearbeitet worden. Zu nennen wäre hier nur noch die Abhandlung von *Smits* und *Gerding*[57]) über Aluminiumamalgame.

Ein spezielles Gebiet der Legierungen bilden die *Amalgame*. Diese sind auch schon sehr viel zu Potentialmessungen herangezogen worden. Doch liegen meistens nicht ganze Reihen von Messungen in gegenseitigem Mischungsverhältnis von 0—100% vor, sondern nur solche mit wenigen Prozenten des dem Quecksilber beigemengten Metalls, d. h. es handelt sich grösstenteils um flüssige Amalgame. Diese Untersuchungen spielen somit für die vorliegende Arbeit keine wesentliche Rolle, sie seien deshalb nur kurz erwähnt. Wo bei meinen Untersuchungen mit Amalgamen gearbeitet wurde, handelt es sich nicht darum, das Potential des Amalgams festzustellen, sondern durch Amalgamieren die Passivität einiger Metalle und Legierungen zu verändern oder aufzuheben.

Eine ausführliche Zusammenstellung sämtlicher Arbeiten über elektrochemische Untersuchungen an Amalgamen bis zum Jahr 1907 findet sich in der Arbeit von *Richards* und *Forbes*[58]), es erübrigt sich also, hier die einzelnen Abhandlungen zu zitieren. Der Vollständigkeit halber seien die dort fehlenden Arbeiten von *Regnault*[59]), *Trevor*[60]), *Ogg*[61]), *Jaeger*[62]), *Lindeck*[63]), die in Deutsch erschienene Abhandlung von *Richards* und *Lewies*[64]) und diejenige von *Haber*[65]) erwähnt. Ebenfalls an dieser Stelle wären noch die 1908 erschienenen Untersuchungen über Amalgamketten von *Carhart*[66]) und diejenigen, dasselbe Thema behandelnd, jedoch auf verdünnte Lösungen ausdehnend, von *Hullet* und *Lury*[67]), ebenfalls aus dem Jahr 1908, zu nennen.

Richards setzt in den Jahren 1909 und 1910 seine Untersuchungen fort und veröffentlicht unter dem Titel „Elektrochemische Unter-

---

[56]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 175—244.

[57]) *Smits* und *Gerding:* Z. El.-Ch. *31*, 304 ff. (1925).

[58]) *Richards* und *Forbes:* Energieänderungen, die bei der Verdünnung von Zink- und Cadmiumamalgamen auftreten, Z. ph. Ch. *58*, 683 (1908); Publication of the Carnegie Institution of Washington No. 56.

[59]) *Regnault:* Compd. Rend. *53*, 532 (1861).

[60]) *Trevor:* Z. El. Ch. *11*, 681 (1905).

[61]) *Ogg:* Z. ph. Ch. *27*, 285 (1898).

[62]) *Jaeger:* Wied. Ann. *65*, 106.

[63]) *Lindeck:* Wied. Ann. *35*, 311.

[64]) *Richards* und *Lewies:* Z. ph. Ch. *28*, 1 (1899).

[65]) *Haber:* Z. El.-Ch. *8*, 541.

[66]) *Carhart:* Phys. Rev. März 1908.

[67]) *Hullet* und *Lury:* Journ. Amer. Chem. Soc. *30*, 1812 (1908).

suchungen flüssiger Amalgame", zusammen mit *Wilson*[68]) den ersten, mit *Garrod-Thomas*[69]) den zweiten Teil derselben. In seiner 1912 erschienenen Arbeit streift *Pollitzer*[70]) die Betrachtungen über das Potential von Zinkamalgam und reinem Zink.

Von neuern diesbezüglichen Abhandlungen wären zu nennen: diejenige von *Mayr*[71]) (1919) und die von *Müller* und *Hölzl*[72]) (1922) veröffentlichten Untersuchungen über Aluminiumamalgam. *Treadwell*[73]) (1924) amalgamiert seine zur Bestimmung des Normalpotentials des Aluminiums dienenden Elektroden und arbeitet demnach über Amalgam in ähnlicher Richtung, wie es für die vorliegende Abhandlung massgebend war[74]).

Als jüngste und zugleich in doppeltem Sinn in den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen fallende Abhandlung ist die Arbeit von *Smits* und *Gerding*[75]) über das Potential des Aluminiums im Amalgam zu nennen. Die Verfasser beschränken sich nicht nur auf flüssige Amalgame mit nur wenigen Prozenten Aluminium, sondern geben eine detaillierte Reihe von Messungen von 0—100% Quecksilber. Somit fällt dies ausgesprochen in den Bereich der meiner Arbeit zugrunde gelegten Potentialmessungen, ferner aber, da die Verfasser von der Absicht, das Aluminiumpotential zu ermitteln, ausgehen, auch in den diesbezüglichen Teil meiner Untersuchungen. Die Resultate der erwähnten Arbeit sollen im theoretischen Teil über das Aluminiumpotential diskutiert werden.

Als rein theoretische Abhandlungen über das elektrochemische Verhalten des Aluminiums wäre der geschichtlichen Zusammenstellung von *Richards* und *Forbes*[76]) noch die aus dem Jahre 1919 stammende Arbeit von *van Laar*[77]) beizufügen.

Ausgehend von den Betrachtungen über Legierungspotentiale wurden die Arbeiten über Amalgame bis 1921 von *Kremann* zusammengestellt[78]). Dort sind auch die Resultate und die theoretischen Betrachtungen angegeben. Als wichtigste, seither erschienene Abhandlung kommt nur die bereits mehrfach genannte Veröffentlichung von *Smits* und *Gerding*[75]) in Betracht.

---

[68]) *Richards* und *Wilson:* Z. ph. Ch. *72*, 129 (1909); Publ. of the Carn Inst. of Washington 118.

[69]) *Richards* und *Garrod-Thomas:* Z. ph. Ch. *72*, 165 (1909); Publ. of the Carn. Inst. of Washington No. 118.

[70]) *Pollitzer:* Zur Thermodynamik des Clarkelementes, Z. ph. Ch. *78*, 374, im speziellen S. 381.

[71]) *Mayr:* Il nuovo Cimento *19*, 116 ff. (1919).

[72]) *Müller* und *Hölzl:* Z. anorg. Ch. *121*, 103 (1922).

[73]) *Treadwell:* Helv. VII, 627 (1924).

[74]) In der Einleitung erörtert.

[75]) *Smits* und *Gerding:* Z. El.-Ch. *31*, 304 ff.

[76]) *Richards* und *Forbes:* Z. ph. Ch. *58*, 683 (1907); Publ. of the Carn. Inst. of Wash. No. 56.

[77]) *van Laar:* Arch. Neerl. d. Sc. ex. et nat. (II) VIII 296.

[78]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil S. 61 ff. und 175 ff.

2. Theoretische Vorbetrachtungen.

Als Grundlage der bisherigen Untersuchungen im Gebiet der Legierungspotentiale diente stets die *Nernst*'sche Theorie der Potentialbildung[79]) und deren Ausdehnung auf die Metallgemische[80]). Da im vorliegenden Fall speziell die Untersuchungen mit fremdionigen Elektrolyten gewählt wurden, findet diese Theorie hier keine Anwendungsmöglichkeit.

Über die Abhängigkeit der Potentialkurve einer Legierung von deren Konstitution und von ihrem Mischungsverhältnis bestehen mannigfaltige Ansichten. Allgemein angenommen sind die ursprünglich von *Ostwald* angegebenen, durch *Herschkowitsch*[81]) übersichtlich interpretierten Betrachtungen.

Bornemann[82]), der ebenfalls auf der *Nernst*'schen Theorie fusst, die Frage aber doch mehr von einem empirischen Standpunkt aus betrachtet, kommt zu ähnlichen Schlüssen wie *Ostwald*. Da heute allgemein die Potentialkurven von Legierungen nach diesen Gesichtspunkten gedeutet werden, seien diese hier kurz zusammengefasst. Bornemann sagt:

1. In allen Gebieten homogener Mischkristalle müsse das Potential in einer kontinuierlichen Kurve abfallen, Fig. 1.

2. In allen (heterogenen) Gebieten gesättigter Mischkristalle müsse das Potential konstant bleiben, Fig. 2.

3. Sind keine Mischkristalle wahrnehmbar, so wird nach *Bornemann* die Kurve nach Fig. 3, indem sich die Mischungslücke über den ganzen Konzentrationsbereich erstrecke und dadurch die beiden unkonstanten Kurventeile in Fig. 2 steil und überdies der linke sozusagen unendlich klein werde. In diesem Fall zeige ein plötzlicher Potentialsprung das Vorhandensein einer Verbindung an, Fig. 4.

Bei Anwesenheit von Mischkristallen sei ein Potentialsprung hingegen *nicht* beweisend für das Vorkommen einer Verbindung. Da die Knicke bei einem „plötzlichen" Potentialsprung eben praktisch stets abgerundet ausfallen, so sei zwischen dem Potentialsprung, verursacht durch eine Verbindung, und demjenigen, hervorgerufen durch gesättigte Mischkristalle, manchmal kein Unterschied wahrzunehmen. Entscheidend für das Vorhandensein einer chemischen

---

[79]) *Nernst:* Z. ph. Ch. *4*, 129 (1889); Theoret. Ch. 10. Aufl. S. 835 ff.
[80]) *Nernst:* Z. ph. Ch. *22*, 539 (1897).
[81]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 133—135.
[82]) *Bornemann*, Die binären Metallegierungen, I, S. 22.

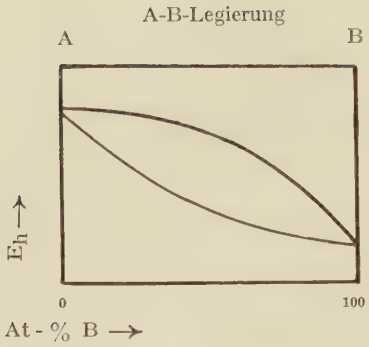


Fig. 1

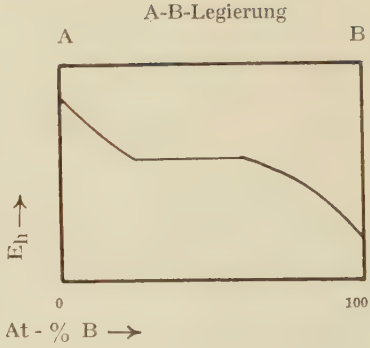


Fig. 2

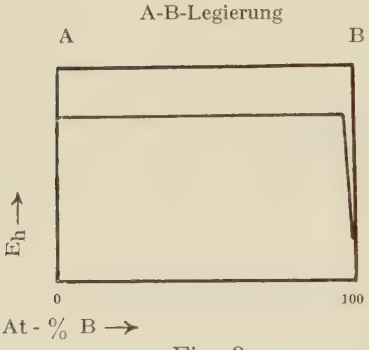


Fig. 3

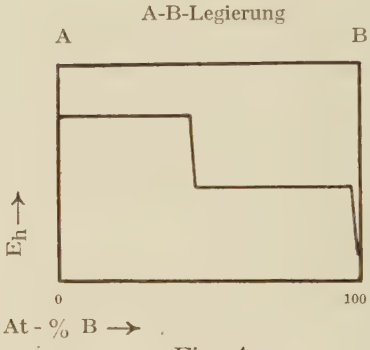


Fig. 4

Verbindung könne nur ein grosser und steiler Potentialsprung sein. Dies ist am besten aus der Potentialkurve der Zink-Kupfer-Legierungen zu ersehen, Fig. 5 und 6.

Puschin[83]), der diese Kurve u. a. aufnahm, findet mehrere Potentialsprünge und schreibt jeden derselben einer neuen Verbindung zu, während *Bornemann* (l. c.) sagt, zwingend zur Annahme einer chemischen Verbindung sei nichts, den grossen Potentialsprung könne man sich am besten mit Hilfe der Verbindung Zn_2Cu erklären, dagegen seien die kleineren Potentialsprünge und die damit verbundenen konstanten Gebiete ebensogut den gesättigten Mischkristallen zuzuschreiben; er zeichnet darum die punktierte Kurve ein (Fig. 6) und klammert die Verbindungsformeln ein. Diese Ansicht erweise sich besonders beim Vergleich mit dem Schmelzdiagramm.

---

[83]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 28 (1907).

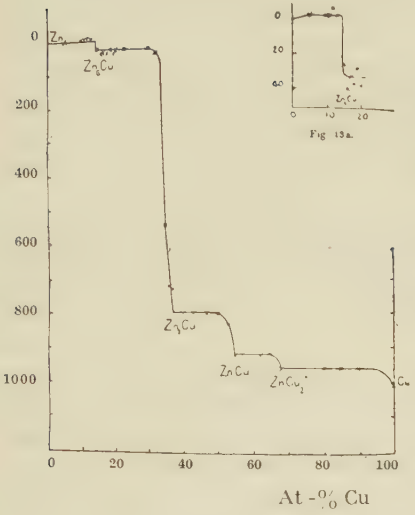


Fig. 5

Potentialkurve der Zn-Cu-Legierungen, aufgenommen von Puschin.

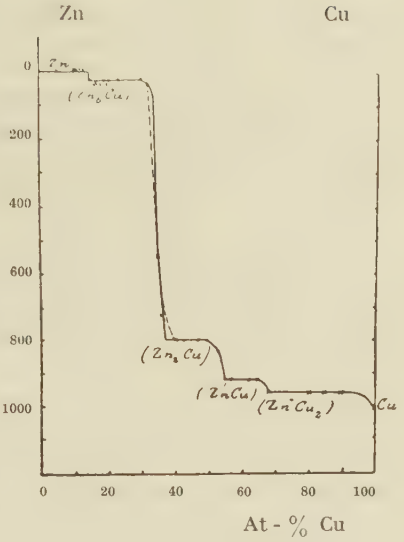


Fig. 6

Dieselbe Kurve, von Bornemann wiedergegeben.

Ein Vergleich der Potentialkurve mit dem Schmelzdiagramm ist zur Diskussion allerdings unerlässlich, doch führt auch ein solcher im vorliegenden Spezialfall nur bedingt zur erwähnten Ansicht *Bornemanns* (vgl. die theoretische Deutung, Seite 127 ff.).

Neben diesen Grundgedanken zur Deutung einer Potentialkurve besteht noch eine Reihe verschiedener Auffassungen zur Erklärung der öfters beobachteten Anomalien der Kurvenbilder. So erklärt z. B. *Ostwald*[84]) den Umstand, dass manche Legierungen ein bedeutend niedrigeres Potential aufweisen, als das erwartete Potential der unedleren Komponente, mit der Annahme, es bilde sich um die Elektrode eine Deckschicht, bestehend aus einer dünnen, aber kohärenten Schicht des edleren Bestandteils der Legierung; die Entstehung dieser Deckschicht soll infolge Auflösens der unedleren Komponente zustandekommen.

Haber[85]) greift diese Idee auf und glaubt, eine solche Deckschicht bei Zink-Kupfer-Legierungen annehmen zu können, nachdem er mit *Sack*[86]) diese bei Blei- und Zinnatriaten findet. Natürlich geht auch

[84]) *Ostwald:* Lehrb. d. allg. Ch. Bd. 2 (1), S. 908.
[85]) *Haber:* Z. El.-Ch. *8*, 541.
[86]) *Sack:* Z. El.-Ch. *8*, 245.

Haber von der *Nernst*'schen Theorie aus und beschränkt sich darum auf Messungen mit Elektrolyten, welche die entsprechenden *gleichen* Metallionen enthalten.

Mehrere Fälle liessen sich hingegen auch mit der Theorie der Deckschicht nicht in Einklang bringen. Diese werden seit ca. 1921 mit der Abhängigkeit der Potentialkurve vom vorhandenen oder fehlenden *Platzwechsel* der Atome im Raumgitter — nach *Tammann* — gedeutet[87]).

Im weiteren sei auf das Handbuch von *Guertler*[88]) verwiesen, wo sich eine ausführliche Zusammenfassung der theoretischen Ansichten über das Potential von Metallegierungen findet. Hier möchte ich noch betonen, dass auch für diese die *Nernst*'sche Theorie als Grundlage dient. —

Der eben in Kürze entwickelten Mannigfaltigkeit der theoretischen Ansichten über das Gebiet der Legierungspotentiale möchte ich nun noch meine eigenen Betrachtungen, soweit dies nicht schon getan ist, beifügen. Die theoretischen Schlussfolgerungen finden sich erst *nach* den aufgeführten Messergebnissen, das hier Gesagte sind also lediglich Vorbetrachtungen.

Vor allem kommt es mir darauf an, ein möglichst einfaches und klares Bild zu haben. Wie bereits erwähnt, habe ich bei der vorliegenden Arbeit versucht, mehr empirisch vorzugehen und erst an Hand praktisch gemachter (eigener und fremder) Erfahrungen theoretische Schlüsse zu ziehen.

Von den aufgeführten theoretischen Ansichten habe ich *das* herausgegriffen, was wirklich praktischen Wert zu haben scheint und was sich durch den Versuch *tatsächlich* — nicht nur unter Zuhilfenahme weitgehender Spekulationen — bestätigt.

Die Begründung zur Wahl der fremdionigen Elektrolyte — der Grundlinie zu den vorliegenden Untersuchungen — wurde bereits in der Einleitung gegeben; dem wäre noch beizufügen: Um einen klaren Überblick zu erzielen, genügt es nicht, nur einen *einzigen* Elektrolyten zu diesen Messungen heranzuziehen, vielmehr ist es nötig, deren verschiedene einzeln zu verwenden, hingegen nur solche, die den besagten Gesichtspunkten entsprechen, d. h. die in bezug auf die Legierungskomponenten indifferent sind, also weder die eine noch die andere derselben als Kation enthalten. Dabei kommen natürlich ausser neutralen Salzlösungen auch Säuren und Basen in Betracht. Erst nach Vergleich der so erhaltenen Resultate lassen sich weitere Folgerungen ziehen.

Zur Diskussion blieben also noch die zitierten Möglichkeiten der Kurvenabhängigkeit von der Natur und der Zusammensetzung der

---

[87]) *Tammann:* Lehrbuch d. Metallographie, S. 334 ff. (Leipzig, Leop. Voss).
[88]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 38 ff.

Legierung, wie sie von *Ostwald*[89]), *Herschkowitsch*[90]), *Bornemann*[91]) u. a. postuliert wurden, übrig. Fassen wir die erwähnten Ansichten zusammen, so haben wir folgende Grundidee[92]):

Die Autoren stellen fest, dass, wenn die Legierung eine bestimmte Natur hat, die Potentialkurve eine ebenso bestimmte Form haben „muss", z. B. erwarten sie von zwei Metallen, die sich in jedem Verhältnis unbegrenzt mischen, also in Gebieten homogener Mischkristalle, eine kontinuierlich verlaufende Kurve (Fig. 1, Seite 22). Eine solche Kurve ist aber noch nie tatsächlich beobachtet worden, woraus der Schluss gefasst wird, im festen Zustand in jedem Verhältnis vorkommende Mischungen würden nicht existieren. Wie bei der Besprechung der Resultate gesagt werden soll, ist dies anscheinend ein Fehlschluss. Auch die komplizierte Vordeutung bei Auftreten von gesättigten Mischkristallen, von Verbindungen, von mechanischen Gemengen und schliesslich noch die manchmal etwas zweifelhafte Annahme der Deckschicht oder der Abhängigkeit vom Platzwechsel nehmen einem jede Übersicht.

Ein und dieselbe Kurve (Fig. 3, S. 22) wird z. B. einerseits gedeutet als Abhängigkeit des Potentials von einem mechanischen Gemisch, andererseits als eine spezielle Art der Kurve Fig. 2[93]).

Um auch hier möglichste Klarheit zu haben, gehe ich von dem aus, was *tatsächlich* beobachtet wurde, vorläufig ohne theoretische Begründung. *Alle die vielen Beobachtungen sind im Grund auf zwei allgemeine Fälle zurückzuführen*:

1. Die Potentialkurve zeigt stets das Potential der unedleren Komponente bis nahe an die Grenze, da kein unedleres Metall mehr vorhanden ist, um dann steil abzufallen bis auf das Potential der edleren Komponente. Dieses wird erst mit der vollständigen Abwesenheit des unedleren Metalls erreicht, Fig. 7. Diese Kurve sei *Typus A* genannt.

2. Die Potentialkurve weist einen oder mehrere Sprünge auf, wobei aber, wie unter 1., das edlere Potential erst mit dem Verschwinden der andern Komponente erreicht wird, Fig. 8. Nennen wir diese Kurve *Typus B*.

Die Sprünge können mehr oder weniger plötzlich, d. h. die Kurven mehr oder weniger steil sein. In Fig. 7 z. B. kann der Abfall schon bei einem Mischungsverhältnis von 90:10% beginnen, dies je nach Art der Legierung. Ein prinzipieller Unterschied infolge verschiedener Steilheit der Kurve scheint aber nicht vorzuliegen, vielmehr ist dies eine Folge davon, dass solche Knicke sowieso stets abgerundet

---

[89]) Vgl. *Ostwald:* Lehrb. d. allg. Ch. (2. Aufl.) Bd. I, S. 1023—1030, und Bd. II (1. Teil), S. 906 ff.

[90]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 133, 135.

[91]) *Bornemann:* Die binären Metallegierungen Bd. I, S. 22.

[92]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, 3. Abschn. S. 38 ff.

[93]) Vgl. S. 21—23.

ausfallen[94]), was bei der einen Legierung stärker ausgeprägt sein kann als bei der andern. Das Gesagte bezieht sich auf bisher bekannte Messungen, also auf solche, die mit einer wässerigen Lösung der unedleren Komponente der Legierung durchgeführt wurden.

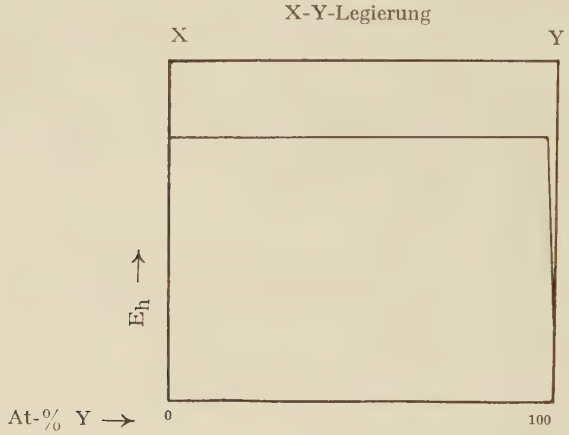


Fig. 7

Typus A

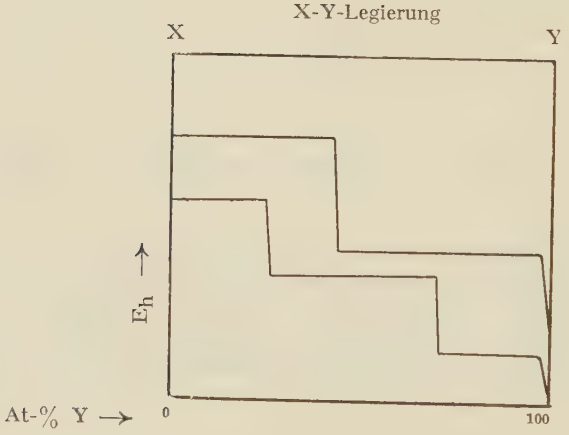


Fig. 8

Typus B

[94]) Vgl. S. 21 und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen I, S. 22.

3. Experimentelles.

A. Messmethoden.

I. Ohne Strombelastung.

Die vorliegenden Messungen ohne Strombelastung wurden nach der *du Bois-Raymond*'schen Kompensationsmethode durchgeführt. Als Messbrücke stand mir ein Präzisions-Potentiometer der Firma J. Carpentier, Paris, zur Verfügung, dessen Schaltung Fig. 9 zeigt.

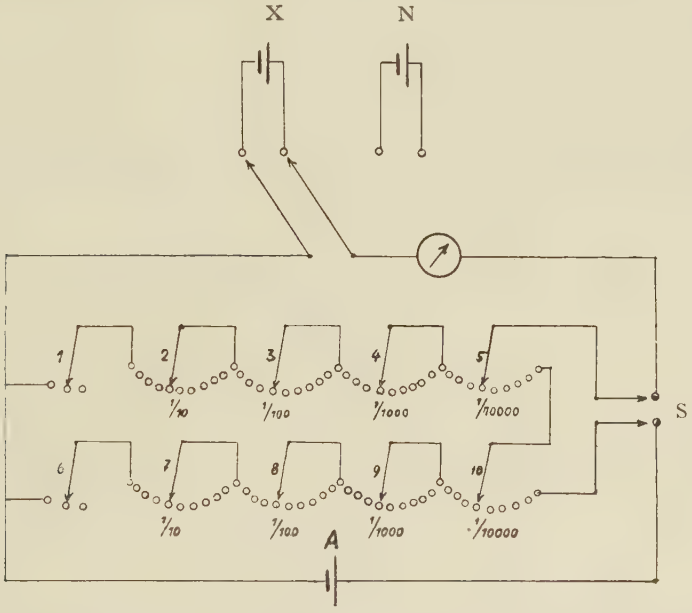


Fig. 9

A : Akkumulator; N : Normalelement; X : Kalomel- plus Legierungselektrode; S : Stromschlüssel.

Die Brücke ist in etwas abweichender Art nach der verschiedentlich angegebenen Dekadenschaltung[95]) ausgeführt. Die Anordnung dieser Brücke hat den grossen Vorteil, dass mit Hilfe der doppelten Zahl

[95]) Z. B. *Kohlrausch:* Lehrb. d. prakt. Phys. (14. Aufl.), S. 541 ff.

von Schalthebeln (1—5 resp. 6—10 in Fig. 9) und mittels eines Umschalters (U) die Messungen gegen eine beliebige Vergleichsspannung vorgenommen werden können, nachdem diese ihrerseits durch Einstellen der Hebel 6—10 auf das Normalelement bezogen worden ist. Auch ist bei den Messungen keine Rechnung durchzuführen, die gesuchte Spannung kann bei Stromlosigkeit des Galvanometers direkt an den Hebeln 1—5 abgelesen werden.

Durch den doppelt wirkenden Stromschlüssel (S) wird nicht nur der Stromkreis der zu messenden Stromquelle, sondern auch derjenige der Hilfsspannung unterbrochen. Somit ist diese nur in dem kurzen Moment der Strommessung unter Belastung, so dass sich, falls ein konstantes Element vorliegt, dieselbe in langen Zeitabständen nicht verändert. (Die Spannung des von mir verwendeten Akkumulators fiel in den ersten drei Tagen nach der Ladung um einige Millivolt, nachher blieb sie jeweilen 4—5 Wochen nahezu konstant, die Einstellung musste also kaum je verändert werden. Der Sicherheit halber wurde indessen trotzdem der Vergleich vor jeder Reihe von Messungen vorgenommen.)

II. Mit Strombelastung.

Zu den Messungen mit Strombelastung bediente ich mich der in Fig. 10 wiedergegebenen Schaltung. Das Versuchselement bestand

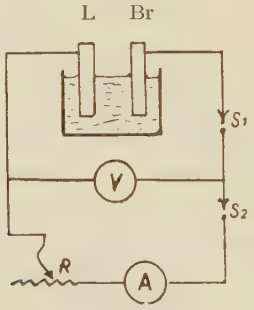


Fig. 10

L : Legierungselektrode; Br : Bromelektrode; S_1 u. S_2 : Stromschlüssel; R : Widerstand; V : Voltmeter; A : Ampèremeter.

aus dem den Elektrolyten enthaltenden Gefäss, in welches die zu untersuchende Legierungselektrode L und die weiter unten beschriebene Bromelektrode Br tauchten. Vom Gebrauch einer Tonzelle wurde aus gleichfalls unten erklärten Gründen abgesehen. Die Stromstärke konnte mittels des Widerstandes R auf das gewünschte Mass gebracht und am Ampèremeter A abgelesen werden. Das Voltmeter V zeigte alsdann die jeweilige Klemmenspannung. Von Wichtigkeit ist,

dass das letztere einen sehr hohen Widerstand besitze, damit der durch das Voltmeter verursachte Spannungsabfall nicht in Betracht fällt, d. h. damit der durch das Voltmeter fliessende Strom nur ein kleiner Bruchteil von dem durch R und A fliessenden Strom ist und somit vernachlässigt werden kann. Denn der vom Versuchselement effektiv gelieferte Strom besteht erstens aus dem am Ampèremeter abgelesenen Strom plus zweitens dem über das Voltmeter fliessenden Teil. Die Anordnung der beiden Stromschlüssel S_1 und S_2 erlaubte, die Klemmenspannung nicht nur während der Stromentnahme, sondern auch ohne diese bei alleiniger Belastung durch das Voltmeter zu messen. Das verwendete Voltmeter hatte in diesem Fall einen so hohen Widerstand, dass dieses, wenn es 1 Volt zeigte, nur 0,75 MA Strom durchliess.

B. Messinstrumente.

I. Ohne Strombelastung.

Zur Messung nach der Kompensationsmethode bediente ich mich zweier wahlweise einschaltbarer Nullinstrumente. Das erstere diente zur Grobeinstellung und ermöglicht eine auf 5 Millivolt genaue Ablesung. Das verwendete Instrument ist ein Galvanometer der Firma Hartmann u. Braun A.-G., Frankfurt a. M.; es hat einen Widerstand von 137 Ohm. Ein Teilstrich der Skala entspricht $5{,}3 \cdot 10^{-6}$ Amp.

Für die Feineinstellung wurde das zweite Instrument eingeschaltet. Die ersten orientierenden Messungen wurden mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer durchgeführt, doch erwies sich dessen grosse Empfindlichkeit als überflüssig für diese Art von Messungen, da es, wie bereits erwähnt[96]), in der Natur derselben liegt, im günstigsten Fall eine Genauigkeit von 1—5 Millivolt zuzulassen. Als Nullinstrument für die Feineinstellung wurde darum ein *Lippmann*'sches Capillar-Elektrometer verwendet. Eine Beschreibung desselben erübrigt sich, sie findet sich vielerorts, beispielsweise bei *Ostwald*[97]), *Ostwald-Luther*[98]), wo auch eine diesbezügliche Literaturübersicht[99]) vorhanden ist. Die Schaltung mit der unerlässlichen Kurzschlusstaste findet sich u. a. bei *Müller*[100]).

II. Mit Strombelastung.

Als *Ampèremeter* verwendete ich, nachdem ich mehrere andere Instrumente durchprobiert hatte, ein sogenanntes „Mavometer“[101])

[96]) Vgl. S. 10.

[97]) *Ostwald:* Z. ph. Ch. *1*, 406 (1887); Hand- und Hilfsbuch S. 247.

[98]) *Ostwald-Luther:* Phys. chem. Messgn. 4. Aufl. S. 424 (Dresden und Leipzig, Theod. Steinkopf).

[99]) *Ostwald-Luther:* Phys. chem. Messgn., 4. Aufl. S. 428 ff.

[100]) *Erich Müller*, El.-chem. Praktikum, 4. Aufl. S. 75 (Dresden und Leipzig, Theod. Steinkopf).

[101]) Universal-Milli-Ampère-Volt- und Ohmmeter der Firma *Gossen*, Erlangen, speziell für Radiomessungen hergestellt, mit einem Messbereich von 0,02 Milliampère

mit einem Shunt, der dem Instrument einen Messbereich von 100 Milliampère gibt. Mit diesem Shunt hat das Ampèremeter einen Widerstand von 1 Ohm.

Für das *Voltmeter* bei diesen Messungen ist es von Wichtigkeit, dass dieses einen möglichst grossen Widerstand hat, damit sein Stromverbrauch klein ist. Als günstigstes Instrument in dieser Beziehung hat sich ebenfalls das Mavometer gezeigt, indem dieses pro Volt 500 Ohm Widerstand hat. Ich habe darum ein solches mit einem Vorschaltwiderstand für 3 Volt, Gesamtwiderstand 1500 Ohm, abwechslungsweise mit einem Voltmeter der Firma Siemens & Halske verwendet. Letzteres hat den Vorteil einer bedeutend grösseren Skala, darum genauere Ablesemöglichkeit, doch ist sein Widerstand etwas geringer, 1000 Ohm für 3 Volt.

C. Bezugselektroden.

I. Ohne Strombelastung.

Als geeignetste Normalelektrode für Messungen dieser Art hat sich in den letzten 20 Jahren die ursprünglich von *Paschen* (1891) angegebene Normal-Kalomelelektrode erwiesen; diese wurde, wie erwähnt, seit dieser Zeit von den Forschern grösstenteils verwendet. Von dieser Elektrode verfertigte ich 3 Stück in Gefässen, wie ein solches

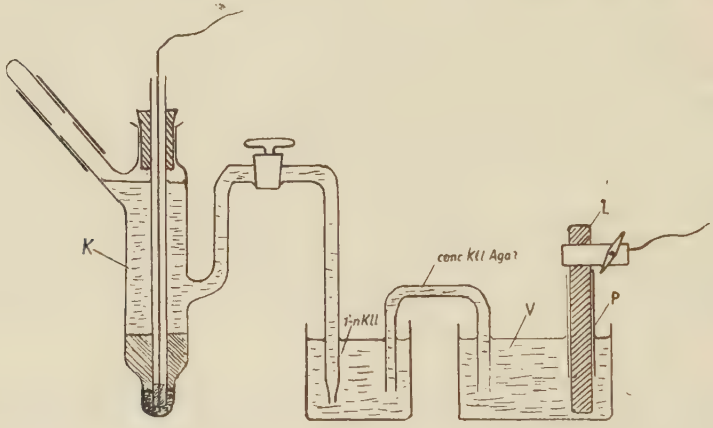


Fig. 11

K : Kalomel-Normalelektrode; L : Legierungselektrode; P : Paraffinschicht; V : Versuchselektrolyt.

bis 20 Ampère, 0,001 bis 2000 Volt und 50 Ohm bis 5 Megohm. Dieses Instrument zeigt im Vergleich mit andern höchste Präzision und eignet sich hervorragend für solche Messungen. Die Genauigkeit entspricht, nach meiner Prüfung, der angegebenen: 1 Grad der Skala = 1,5%. Auch sämtliche Shunts und Vorwiderstände entsprechen dieser Präzision.

in Fig. 3 gezeichnet ist. Als Leitfaden zur Zusammensetzung der Elektrode diente die Vorschrift von *Ostwald-Luther*[102]).

Die fertigen Elektroden wurden mit Hilfe einer im Raum für konstante Temperatur aufgestellten Kompensationsmesseinrichtung höchster Präzision gegen eine Wasserstoffelektrode (H, platiniertes Pt in 2-n H_2SO_4) gemessen und ihr Potential, d. h. das Potential zwischen Hg_2Cl_2 und KCl zu 1.: 0,2900 Volt, 2.: 0,2900 Volt und 3.: 0,2923 Volt bei 18° C. bestimmt.

II. Mit Strombelastung.

Als Normalelektrode für diesen Zweck sollte eine solche verwendet werden, deren Spannung auch bei Belastung lange Zeit konstant bleibt, damit die bei der Messung auftretenden Spannungsschwankungen mit Sicherheit der zu messenden Elektrode zugeschrieben werden können.

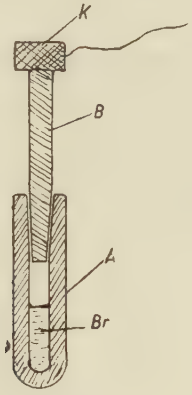


Fig. 12

A : ausgehöhltes Kohlestück; B : oberes Kohlestück;
Br : Brom; K : verkupferte Stelle.

Am geeignetsten für diesen Zweck hat sich die von Alfred *Schmid* angegebene Bromelektrode[103]) erwiesen. Da über dieselbe bisher noch nichts veröffentlicht wurde, will ich sie, mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Professor Schmid, hier beschreiben.

Die Elektrode, in Fig. 12 skizziert, ist ähnlich der von Alfred *Schmid*[104]) bereits früher angegebenen und von *Baillod*[105]) verwendeten Wasserstoff-Diffusionselektrode konstruiert. Bei den erwähnten Au-

[102]) *Ostwald-Luther:* Phys.-chem. Messgn. 4. Aufl. S. 481 ff.
[103]) Phys.-chem. Institut der Univ. Basel, noch nicht veröffentlicht.
[104]) *Alfred Schmid:* Die Diffusionselektrode (Stuttgart, Ferd. Enke 1920).
[105]) *Baillod:* Helv. X, 487—517 (1927).

toren finden sich auch detaillierte Angaben über die Herstellung von Diffusionselektroden. Die Bromelektrode besteht aus einem zylinderförmigen, ausgehöhlten Kohlestück A (beispielsweise Bogenlampenkohle), Länge ca. 50 mm, Durchmesser innen ca. 8 mm, aussen ca. 15 mm. In die Aushöhlung wird etwas Brom gegossen. Ein zweites, stabförmiges Kohlestück B ist am untern Ende mit einem Konus versehen, der genau in die Öffnung der ausgehöhlten Kohle A passt. Die beiden Teile A und B werden ineinandergeschoben, bis sie festsitzen; das obere Ende von B ist bei K stark verkupfert; hier wird der Ableitungsdraht angelötet. Auf diese Weise erhält man einen absolut sicheren Kontakt mit der Kohle, was sonst nur schwer zu erzielen ist. Das Brom diffundiert durch die Kohle A. So ist für eine stete und momentane Depolarisation gesorgt. Die Spannung der Elektrode bleibt darum auch bei starker Belastung vollständig konstant, ein Umstand, den sonst keine Elektrode aufweist, auch nicht die früher verwendete Bromelektrode mit Platin[106]).

Die Spannung dieser Elektrode habe ich mit der oben beschriebenen Kompensationseinrichtung gegen die Normal-Kalomelelektrode in verschiedenen Elektrolyten gemessen. Die hier folgenden Zahlen sind die Durchschnittswerte mehrerer Messungen. Die einzelnen Messungen variierten im Durchschnitt um ± 5 Millivolt.

Potential der Bromelektrode, bezogen auf H = ± 0:

1-n KBr	1,079	Volt
„ KCl	1,084	„
„ NaCl	1,082	„
„ NH_4Cl	1,075	„
„ NH_4NO_3	1,073	„
„ Na_2SO_4	1,081	„
$^1/_{100}$-n H_2SO_4	1,073	„
$^1/_{10}$-n NaOH	1,068	„
2-n NaOH	0,912	„

D. Elektrolyte.

Die Elektrolyte wurden mit Hilfe der reinsten im Handel erhältlichen Substanzen hergestellt. Bei der Messung nach der Kompensationsmethode dienten zur Verbindung der beiden Elektrolyte ca. 4 mm weite, U-förmige Glasröhrchen, die mit Agar-Agar/konz. KCl-Lösung gefüllt waren[107]).

Bei Messung unter Belastung verwendete ich jeweilen nur *einen* Elektrolyten, die Bromelektrode sowie die Versuchselektrode tauchten also in dasselbe Gefäss. Versuche mit zwei Elektrolyten und Tonzelle,

[106]) Z. B. *Treadwell:* Helv. VII, 631 (1924).

[107]) Auf 100 ccm kaltgesättigte KCl-Lösung (ca. 3,5-n) kommen ca. 3–5 g Agar-Agar. Die Lösung wird einige Minuten gekocht und dann in die Röhrchen gefüllt.

wobei sich die Bromelektrode stets in 1-n KBr befand, haben gezeigt, dass infolge des grossen und vor allem unkonstanten Widerstands, der diese Anordnung verursacht, die Resultate, besonders bei höherer Belastung, unsicher werden.

E. Versuchselektroden.

Die Metallelektroden, deren Potential es zu bestimmen galt, wurden in Form von Stäbchen von 8 mm Durchmesser und ca. 30 mm Länge gegossen. Als Vorsichtsmassregeln beim Schmelzen und Giessen der Metalle galten die bereits von *Herschkowitsch*[108]) angegebenen Richtlinien. Als Ausgangsmaterialien wurden die im Handel als „chemisch rein" erhältlichen Metalle verwendet. Teilweise wurden auch zum Vergleich Parallelversuche mit gewöhnlicher Handelsware gemacht.

Beim Herstellen der Legierungen wurde besonderer Wert auf homogene Mischung der Metalle gelegt. Zu diesem Zweck wurde die Legierung entweder längere Zeit (1—2 Min.) bei der Temperatur, da sie flüssig ist, geschüttelt, oder, wo dies möglich war, mit einem Porzellanspatel gerührt. Sofort nach dieser Mischung wurde der Guss vorgenommen.

Die Metalle wurden vorher in entsprechenden Mengen abgewogen, wobei zur Verminderung der Fehler von dem stärker verdampfenden Metall je nach Natur desselben etwas mehr als die berechnete Menge genommen wurde. Je nach Art der Legierung wurden 30—80 g Gesamtgewicht zum Schmelzen gebracht. Im allgemeinen wurden die Legierungen in Gewichtsprozenten von 10 zu 10% Gehalt der beiden Komponenten hergestellt und die Verhältnisse in den Kurven zeichnerisch auf Atomprozente abgeändert, während für die Tabellen die Zahlen der Gewichtsprozente Verwendung fanden. Einige Analysen der Legierungen haben mir gezeigt, dass die bei der Herstellung derselben eintretenden Fehler des Mischungsverhältnisses innerhalb 1,5% liegen und, besonders in Erwägung nachfolgender Überlegungen, vernachlässigt werden können:

Angenommen, es sei die Potentialabhängigkeit einer Legierung zu messen, dabei werde gefunden, dass das Potential der Mischungen mit 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 usw. stets dasselbe ist, bis zu einem bestimmten Punkt, vielleicht 95 : 5%. Daraus ist zu ersehen, dass es belanglos ist, ob z. B. die Mischung 30 : 70% tatsächlich auf 0,001% diesen Zahlen entspricht oder ob sie in Wirklichkeit, sagen wir, 28,7 : 71,3% darstellt.

Hat sich aus den Messungen bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ein Potentialsprung ergeben, so wurde in diesem Bereich eine Reihe von Mischungen mit 2 zu 2% und bei einer kritischen Stelle 0,5 zu 0,5% hergestellt. In diesem Fall müssen die Fehler natür-

[108]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 136 ff. (1898).

lich möglichst klein gehalten werden. Um Sicherheit zu haben, bin ich folgendermassen vorgegangen:

Erstens wurde die Legierung mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Zweitens wurden von ein und derselben Mischung mehrere Schmelzen hergestellt und nachher die betreffenden Messresultate miteinander verglichen. Schliesslich wurden die am besten übereinstimmenden Mischungen unter sich wieder verschmolzen, worauf das Messergebnis dieser letzten Mischung mit den übrigen verglichen wurde. Stimmte die Zahl nicht befriedigend mit dem Durchschnitt der ersten Resultate überein, so wurde der Versuch wiederholt.

F. Vorbehandlung der Elektroden und Durchführung der Messungen.

Es hat sich gleich bei den ersten orientierenden Messungen gezeigt, dass das Ergebnis unter Umständen in hohem Grade abhängig sein kann von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode. Gleichfalls zeigte sich aber, dass in einigen Fällen Oberflächeneinwirkungen wider Erwarten vollständig belanglos sind auf das Resultat. Ausser der Oberflächenbeschaffenheit erwiesen sich auch verschiedene andere Einwirkungen als einflussreich auf das Endresultat.

Zur Erreichung möglichst sicherer und konstanter Zahlen bei den endgültigen Messungen war es darum nötig, anhand weitgehender Vorversuche alle die möglichen, nachstehend erläuterten Nebenumstände zu studieren.

Nachdem die Stäbchen gegossen waren, habe ich sie jeweilen erstmals ohne jede Vorbehandlung sofort, also spätestens 1–2 Min. nach dem Giessen, zu einer Messung herangezogen, und zwar so, dass ich für die reinen Metalle bei dieser sofortigen Messung als Elektrolyt stets eine 1-n-Lösung ihrer Ionen, für sämtliche Legierungen jedoch eine 1-n KCl-Lösung verwendete. Die letztere hat sich, nach einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Elektrolyten, als am geeignetsten erwiesen.

Nach dieser ersten Messung wurde die Elektrode einige Minuten bis einige Stunden ohne Stromentnahme im Elektrolyten belassen, d. h. so lange, bis womöglich eine Reihe im Abstand von 2 Min. aufeinander folgender Messungen keine Änderung des Potentials mehr zeigte. Nachher wurde die Elektrode auf der Drehbank geschmirgelt und sofort nach dem Schmirgeln wieder gemessen. Darauf liess ich sie längere Zeit, mindestens 24 Stunden, an der Luft liegen und nahm dann wieder eine Messung vor. Schliesslich wurde die Elektrode erneut geschmirgelt und das Potential abermals bestimmt.

Zur Vermeidung von Einwirkungen der Luft und insbesondere zur Verhütung einer gemeinsamen Berührungsstelle: Elektrolyt-Elektrode-Luft wurden die Elektroden schliesslich meistens paraffiniert (P in Fig. 11, S. 30) und an den zur Berührung mit dem Elektrolyten und zum Anschluss der Klemme nötigen Stellen blank geputzt.

Mit Ausnahme des ersten Versuches, sofort nach dem Giessen, wurden sämtliche andern Messungen: nach dem Schmirgeln, Belassen im Elektrolyten, Belassen an der Luft etc. mit den verschiedenen, bei den einzelnen Resultaten angegebenen Elektrolyten wiederholt. Ferner habe ich auch Versuche einer Vorbehandlung der Elektroden mit chemischen Mitteln, wie Ätzen, Abspülen mit Säuren und Basen etc. angestellt.

Aus all diesen Vorversuchen hat sich folgendes ergeben:

1. Das Potential einer Elektrode ist abhängig von ihrem Alter,

d. h. sofort nach dem Giessen zeigt jede Elektrode ein höheres Potential als nach Lagerung von einigen Stunden. Der Potentialabfall mit dem Alter tritt ein, ob die Elektrode im Elektrolyten, an freier Luft oder verschlossen aufbewahrt wird. Einige Metalle zeigen zwischen der sofortigen Messung und derjenigen nach einigen Stunden eine Differenz von nur wenigen Millivolt, andere hingegen eine solche bis 50 Millivolt, Aluminium als Ausnahme sogar rund 500 Millivolt.

Diese Beobachtung hat bereits *Herschkowitsch*[109]) bei einigen Metallen gemacht (jedoch nicht beim Aluminium, wo sie gerade besonders interessant ist); er hat aber keine weiteren Schlüsse daraus gezogen.

Anscheinend steht dieses Verhalten in engem Zusammenhang mit der Passivität (vgl. S. 125ff). Das höhere, sofort nach dem Giessen gemessene Potential ist nachher in manchen Fällen weder durch Schmirgeln oder mechanische Behandlung, noch durch chemische Reinigung wieder erreichbar, sondern allein durch erneutes Giessen.

Das würde dafür sprechen, dass die Passivität nicht einer oberflächlichen, sondern einer durchgehenden Umwandlung entstammt, einer Umwandlung, deren Vervollständigung nach dem Guss eine bestimmte Zeit erfordert. Die Zeit hierzu ist sehr verschieden, einige Elektroden zeigen nach 5–20 Min. schon das normale Potential, andere erst nach 6–10 Stunden. Natürlich ist der Potentialabfall in den ersten Sekunden und Minuten nach dem Giessen sehr rapid, so dass also das Potential vom *Moment des Giessens* bis zum praktisch möglichen „sofortigen" *Moment der Messung* gewiss schon eine bedeutende Veränderung durchgemacht hat; diese schreitet dann im Verlauf der Messung etwas langsamer weiter und strebt asymptotisch dem Normalwert zu. Daraus ergibt sich, dass es nicht zu empfehlen ist, als Bezugselektrode, wie z. B. *Herschkowitsch* (l. c.), eine frisch gegossene zu wählen. Demzufolge habe ich sämtliche festlegenden Messungen mit längere Zeit, meist mehrere Tage gelagerten Elektroden vorgenommen. Nur beim Aluminium und Magnesium wurde, gerade

[109]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. 27, 138 (1898).

um die grosse Abhängigkeit zu zeigen, der sofort nach dem Giessen gemessene Wert in einer Tabelle aufgeführt (Tab. 32, S. 94, Tab. 41, S. 117, und Tab. 42, S. 119).

2. Das Potential einer Elektrode ist in vielen Fällen abhängig von der Zeit, mit der sie sich (natürlich ohne Stromentnahme) *im Elektrolyten befindet.*

Dies hat bereits *Puschin*[110]) beobachtet. Meine Versuche zwingen mich jedoch zu einer anderen Deutung des Vorganges. Diese Abhängigkeit des Potentials von der Zeit, die zuerst kompliziert und unübersichtlich erscheint, kann auf Grund meiner Versuche in drei typische Fälle geteilt werden:

a) Das Potential verändert sich auch bei längerer Belassung der Elektrode im Elektrolyten (ohne Stromentnahme) *nicht*; in diesem Fall erhält man graphisch dargestellt natürlich eine Gerade (Fig. 13).

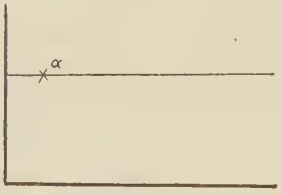


Fig. 13

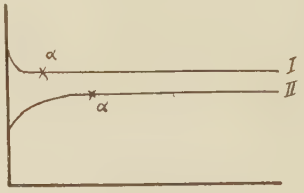


Fig. 14

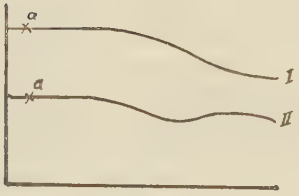


Fig. 15

Fig. 16

b) Das Potential *steigt* oder *fällt* vom Moment des Eintauchens an und meist ziemlich rasch bis zu einem gewissen Punkt, von wo an es dann konstant bleibt (Fig. 14, I. u. II).

c) Das Potential ist zuerst kurze Zeit beinahe konstant, beginnt dann *langsam zu fallen* und wird schliesslich asymptotisch wieder konstant. Manchmal ist bei diesem Vorgang überhaupt kein konstanter Wert mehr zu erhalten, das Potential schwankt unregelmässig, ohne jedoch den ursprünglichen negativen Wert wieder zu erreichen (Fig. 15, I u. II).

---

[110]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 1 (1907); vgl. auch *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 27 ff.

Die Deutung dieser Vorgänge wird sehr erschwert durch den Umstand, dass diese grossenteils zusammen vorkommen und sich nicht nur überlagern, sondern auch gegenseitig beeinflussen, so dass komplizierte Kurven, wie Fig. 16 eine zeigt, entstehen können. Die Deutung ist jedoch von Wichtigkeit für die endgültigen Messungen, weil mit ihrer Hilfe die Messung, die dann als *das* Potential massgebend hingestellt wird, an der günstigsten Stelle der Kurve, also zeitlich im besten Moment durchgeführt werden kann.

TABELLE 1.

Metall	NaCl 1-n	KCl 1-n	NH_4Cl 1-n	NH_4NO_3 1-n	Na_2SO_4 1-n	H_2SO_4 $^1/_{100}$-n	NaOH $^1/_{10}$-n	NaOH 2-n
Mg	bc	bc	bc	bc	bc	bc	bc	bc
Al	b(c)	b	b(c)	bc	bc	bc	bc	bc
$Al_{amalg.}$	bc	bc	bc	bc	bc	bc	bc	bc
Zn	a	a	a(c)	a(c)	a	bc	a(c)	a(c)
Fe	b(c)	b(c)	b	b	b	c	a	a
Ni	b	b	b	b	b	b	a	a
Pb	a	a	a	a	a	bc	b(c)	b(c)
Sn	a	a	a	a	a	b(c)	bc	bc
Sb	a	a	a	a	a	b(c)	b	b
Bi	a	a	a	a	a	b(c)	b	b
As	b	b	b	b	b	b	b	b
Cu	b	b	b	b	b	c	a	a

Anhand meiner Versuche konnte ich folgendes feststellen:

Vorgang *a* entsteht am ehesten bei neutralen Elektrolyten und reaktionsträgen Elektroden. Er zeigt selbstverständlich eine Unabhängigkeit von der Zeit.

Vorgang *b* ist in erster Linie abhängig von der *Natur der Elektrode* und in zweiter Linie vom Elektrolyten. Er entstammt anscheinend der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, sowie katalytischer Beeinflussung und tritt in zwei Formen auf (vgl. Fig. 14, I u. II):

I. Das Potential wird, vom Eintauchen an gemessen, etwas positiver, um dann konstant zu bleiben. Hier handelt es sich offenbar um eine vorherige Überaktivierung der Elektrode, vielleicht auch um aus der Luft und von der Berührung stammende, unmessbare Spuren eines negativeren Materials auf deren Oberfläche. Dieser Zustand wird durch den Elektrolyt zerstört, worauf dann das reine Metall vorliegt und das Potential konstant bleibt.

II. Das Potential wird nach dem Eintauchen negativer und bleibt sodann konstant. Hier hat man es im ersten Moment anscheinend mit einer passivierenden Schicht zu tun oder es handelt sich um ein Potential, hervorgerufen durch minimale Mengen „metallischen" Sauerstoffs an der Oberfläche. Diese Schicht wird ebenfalls durch den Elektrolyt zerstört, wodurch das Potential negativer wird und dann konstant bleibt.

Vorgang *c* ist in erster Linie abhängig von der *Natur des Elektrolyten* und in zweiter Linie von der Elektrode. Er beruht auf einer Beeinflussung der ursprünglich reinen Elektrode durch den Elektrolyt und eine daraus folgende Störung des Ionengleichgewichts. Diese Beeinflussung kann auf zwei Arten vonstatten gehen:

1. Der Elektrolyt greift die Elektrodenoberfläche an oder verändert dieselbe. Es kann also dadurch eine neue Verbindung, Anlagerung von aktiven Gasen, eine Aktivierung oder Passivierung entstehen.

2. Der Elektrolyt *löst* die Elektrode, so dass sich die Ionenkonzentration des Elektrolyten messbar ändert, wodurch natürlich eine Potentialveränderung folgt.

Diese beiden Arten treten meist gemeinsam auf und komplizieren dadurch die Beobachtung.

Jetzt hat man auch die Richtlinien, um den günstigsten Moment für die eigentliche Messung herauszugreifen. Man darf also nicht, wie das *Puschin* tat[111]), in jedem Fall abwarten, bis das Potential konstant bleibt. Nach den angeführten Überlegungen scheint mir der günstigste Ablesemoment für die einzelnen Fälle gegeben zu sein. Diese Stellen wurden in den Figuren mit *a* bezeichnet.

Bei Vorgang *a* kann natürlich jederzeit gemessen werden.

Bei Vorgang *b* ist zu warten, bis sich das Potential nicht mehr ändert.

Liegt Vorgang *c* vor, so ist sofort nach dem Eintauchen zu messen; spätere Ablesungen können nicht mehr als massgebend angesehen werden.

Schwierigkeit bietet sich, wenn die Vorgänge *b* und *c* miteinander vorkommen (Fig. 16). Hier müssen die Vorgänge und Eigenschaften der einzelnen Komponenten berücksichtigt werden. Nehmen wir z. B. eine Legierung Al_xSn. Reines Aluminium zeigt eine schwach negativer werdende Spannung nach *b*. Sn zeigt allgemein Vorgang *a*; H_2SO_4 greift die Elektroden meist an und ruft darum öfters eine Kurve nach *c* hervor. Nun ist aber noch die spezielle Beobachtung wichtig, dass alle Aluminium*legierungen* ein *rasch* negativer werdendes Potential aufweisen. Dieser Vorgang, der also die Kurve steigen macht, tritt rascher ein als derjenige, hervorgerufen durch H_2SO_4, der, erst nach einiger Zeit, die Kurve zum Fallen bringt. Folglich

[111]) *Puschin:* Z. anorg. Ch. *56*, 2 (1907).

ist der Punkt in dem Moment zu suchen, wo die Einwirkung *b* aufgehört, *c* aber noch kaum angefangen hat.

Wie die Kurve bei Messung einer Legierung aussehen wird, lässt sich nur annähernd im voraus bestimmen, denn diese entstammt der Kombination folgender Faktoren:

1. dem Elektrolyten,
2. dem ersten Metall,
3. dem zweiten Metall,
4. der Legierung selbst,
5. der gegenseitigen Beeinflussung aller dieser Komponenten.

Zu 4. ist zu sagen: Das Kurvenbild einer Legierung kann nicht immer aus den Komponenten und deren Mischungsverhältnis abgeleitet werden. Durch die Legierung können ganz neue, und zwar bei verschiedenen Mischungen wechselnde Eigenschaften auftreten. So können z. B. beide Metalle allein in einem neutralen Elektrolyten Vorgang *a* ergeben, dagegen beim Vermischen einen starken Potentialsprung zu Beginn, nach Vorgang *b*, aufweisen.

3. Das Schmirgeln hat nicht immer einen Einfluss auf die Potentialmessung.

Hat eine Elektrode einige Zeit an der Luft gelegen und wird ihr Potential gemessen, wird sie dann geschmirgelt und schliesslich nochmals einer Potentialmessung unterzogen, so können wiederum drei Vorgänge beobachtet werden. Das Verhalten einer Elektrode gegenüber dem Schmirgeln ist nicht in jedem Elektrolyten dasselbe, d. h. eine Elektrode, die direkt nach dem Schmirgeln in einem bestimmten Elektrolyten ein höheres Potential zeigt als vorher, kann in einem andern Elektrolyten vor und nach dem Schmirgeln ein und dasselbe Potential aufweisen. Nach meiner Ansicht beruht dies darauf, dass die Elektrode an der Luft mit einer dünnen Schicht (z. B. Oxyd) überzogen ist, die der erste Elektrolyt nicht zu zerstören vermag, folglich durch Schmirgeln entfernt werden muss, die aber vom zweiten Elektrolyten momentan aufgelöst wird, so dass in diesem Fall das Schmirgeln überflüssig ist.

Wir können das Verhalten der verschiedenen Elektroden in den einzelnen Elektrolyten vor und nach dem Schmirgeln ebenfalls in einer Tabelle zusammenstellen. Die drei Vorgänge seien diesmal mit α, β und γ bezeichnet.

α: Die Elektrode zeigt vor und nach dem Schmirgeln dasselbe Potential. Dies kommt hauptsächlich bei Säuren und Basen und bei reaktionsträgen Metallen vor. Anscheinend wird hierbei entweder durch das Schmirgeln nichts verändert oder durch den Elektrolyt eine eventuelle Schicht zerstört.

β: Die Elektrode zeigt nach dem Schmirgeln ein bedeutend höheres Potential. Dieser Fall ist weitaus der häufigste. Am auffallendsten ist er bei negativeren Metallen und neutralen Elektro-

lyten. Hier wird also offenbar durch das Schmirgeln eine Schicht entfernt, und zwar ähnlich wie oben bei der Zeitabhängigkeit unter b II. beschrieben (S. 37) eine passivierende Schicht (Oxyd oder gelöster Sauerstoff etc.).

γ: Die Elektrode zeigt nach dem Schmirgeln ein tieferes Potential. Dieser Potentialunterschied trifft nur sehr selten zu, auch ist er, mit wenigen Ausnahmen, bei den von mir beobachteten Fällen sehr gering, es ist also nicht mit absoluter Bestimmtheit anzugeben, ob hier wirklich ein neues Phänomen vorliegt oder ob dies einfach ein willkürliches Schwanken und im Grund Verhalten α ist. Denn, wie bereits mehrfach erwähnt, sind Potentialmessungen in der Grössenordnung von unter 1 Centivolt leicht willkürlich und nicht mehr eindeutig. Nur der Umstand, dass dieser Vorgang wiederholt zu beobachten war, und zwar gerade auch bei Metallen, da man unbedingt Vorgang β erwarten müsste, liess die Vermutung aufkommen, es handle sich um einen besondern Fall. Zu erklären wäre dieser ebenfalls mit einer Schicht über der Elektrode, doch würde es sich diesmal um eine aktivierte oder aktivierende, also negativere Schicht handeln, die dann durch das Schmirgeln zerstört wird. Dabei soll gar nicht behauptet werden, dass gleichzeitig nicht auch eine Oxydschicht vorhanden sei; da eben das negativere Potential immer das vorherrschende ist, so kann die Elektrode ein negativeres Potential aufweisen, auch wenn der passivierende Überzug dem aktivierenden *quantitativ* überlegen ist. Es brauchen also über einer Oxydschicht nur Spuren eines negativeren Stoffes vorhanden zu sein, so wird auch das Potential schon dementsprechend in die Höhe getrieben.

Die Elektroden, die sich nach Vorgang β verhalten, zeigen grösstenteils vor dem Schmirgeln ein um 10—50 Millivolt, manchmal auch um mehr variierendes, also ziemlich willkürliches Potential, während sie nachher ein bestimmtes, auf 3 -10 Millivolt reproduzierbares aufweisen. Bei den von mir untersuchten Metallen zeigten Magnesium, Aluminium[112]) und in bestimmten Fällen auch Eisen[113]) und Zinn auch nach dem Schmirgeln noch variierende Werte. Dies dürfte wieder in engem Zusammenhang mit der Passivität stehen; wahrscheinlich wird bei diesen Fällen auch durch das Schmirgeln nicht die, der wahren Elektrode entsprechende Oberfläche geschaffen (vgl. S. 125 ff.).

Einige Elektroden zeigten vor und nach dem Schmirgeln nur eine Differenz von 1 –5 Millivolt; diese wurden unter Kategorie α genommen.

---

[112]) Näheres hierüber, nebst Angaben über die diesbezüglichen Abhandlungen, findet sich im II. Teil dieser Arbeit.

[113]) Über diese Erscheinung beim Eisen besteht schon eine sehr grosse Zahl von Arbeiten. Nicht nur das reine Metall, sondern auch verschiedene Legierungen desselben mit einem zweiten Metall oder auch festen Lösungen von Kohlenstoff oder Silizium in demselben wurden zu Untersuchungen herangezogen. Einen Überblick bietet *Guertler:* Metallogr. Bd. II, 1. Teil, S. 30 und S. 168 f.

TABELLE 2.

Metall	NaCl 1-n	KCl 1-n	NH_4Cl 1-n	NH_4NO_3 1-n	Na_2SO_4 1-n	H_2SO_4 $^1/_{100}$-n	NaOH $^1/_{10}$-n	NaOH 2-n
Mg	γ	γ	γ	γ	γ	β	α	α
Al	β	β	β	γ	β	γ	γ	γ
$Al_{amag.}$	α	α	α	α	α	α-β	α	α
Zn	α	α	α	α	α	α	β	β
Fe	β	β	β	β	β	α	β	β
Ni	α-β	α-β	α-β	α-β	β	α	β	β
Pb	β	β	α	α	β	β	β	α
Sn	β	β	α	α	α-β	α	α	α
Sb	β	β	β	β	β	α-β	α	α
Bi	β	β	β	β	β	α-β	α	γ
As	β	β	β	β	β	α	α	γ
Cu	α	α	α	α	α	β	α	α

Entgegengesetzt der Zeitabhängigkeit verhalten sich die Legierungen gegenüber dem Schmirgeln meist entsprechend den einzelnen Komponenten und entsprechend deren Mischungsverhältnissen. Eine Ausnahme hiervon bilden bei den von mir untersuchten Metallgemischen die Aluminiumlegierungen.

Hat man es mit Elektroden zu tun, die keine oder nur geringe Abhängigkeit vom Schmirgeln zeigen, so tut man oft besser, bei den Potentialmessungen das vorherige Schmirgeln ganz zu unterlassen. Denn, *und das ist sehr wichtig*, das Schmirgeln kann die Messung sehr leicht ungünstig beeinflussen, dies dann, wenn dabei nicht peinlichste Sorgfalt und Sauberkeit beobachtet wird. *Spuren* von Schmirgelrückständen, von Fett, oder besonders von Schmirgelstaub anderer Metalle, können das Potential einer Elektrode um 10—50 und mehr Millivolt verändern, meist im negativen, manchmal auch im positiven Sinn.

4. Die chemische Vorbehandlung zur Reinigung der Elektroden hat im allgemeinen ungünstige Resultate gezeigt. Das Potential chemisch vorbehandelter Elektroden war meist nicht so sicher. Versuche habe ich vorgenommen mit Säuren und Basen und jeweiligem darauffolgendem gründlichen Spülen mit destilliertem Wasser. Trotzdem waren die Potentiale nachher leicht inkonstant oder zeigten einen unrichtigen Wert. Anscheinend bewirkt eine solche Vorbehandlung eine Oberflächenveränderung, die auch bei gründlichem Abspülen und Trocknen nicht immer beseitigt werden kann.

Mit [illegible] mit organischen Lösungsmitteln erwies sich nicht [illegible] günstig. Nur eine Reinigung mit Äther, zur Entfernung von Fett, lieferte gute Resultate.

Aus diesen Gründen wurde die chemische Vorbehandlung der Elektroden fallen gelassen und nurmehr beim Studium der Passivität beigezogen.

5. Das Anlassen (Tempern) verändert das Potential einer Elektrode nicht immer.

Die Veränderung ist bei Legierungen häufiger als bei den reinen Metallen. Hier musste ich mich auf die Grundversuche beschränken. Nach meinen Ergebnissen sowie auf Grund früherer Untersuchungen[114]) schien es ratsam, jede Elektrode nach dem Giessen nochmals zu erwärmen und erst dann, nach mindestens 24 Stunden, zur Messung heranzuziehen.

G. Messergebnisse.

In den nachfolgenden Tabellen meiner Resultate stellen die ersten Zahlen den Durchschnittswert von 4—10, in einigen Fällen auch von über 20 Messungen dar; in der zweiten Kolonne ist der bei der entsprechenden Elektrode gefundene negativste, in der dritten der positivste Wert dieser Messungen angegeben. Auf diese Weise lässt sich die jeweilen mögliche Genauigkeit feststellen.

In Tabelle 3 sind diese Zahlen der Übersicht wegen untereinander geschrieben.

Die Messungen wurden sämtliche bei einer Zimmertemperatur von 18—20° C durchgeführt, nur in einigen wenigen Fällen war die Grenze 18 $\pm$3° C.

I. Potential der reinen Metalle in verschiedenen Elektrolyten.

Die nachstehende Tabelle 3 zeigt die Potentiale einiger Metalle, insbesondere derjenigen, die für die vorliegenden Untersuchungen zu Legierungen in Betracht kamen, in verschiedenen Elektrolyten. In dieser Tabelle bedeutet „Lit." die in der Literatur[115]) zu findenden Werte; diese wurden von den Autoren stets unter Benutzung einer 1-n-Ionenlösung des betr. Metalls erhalten. Unter „eigene Messungen" befinden sich die von mir unter den gleichen Bedingungen gefundenen Werte. Die dann folgenden Kolonnen zeigen die Zahlen, die ich mit einigen verschiedenen Elektrolyten erhielt.

---

[114]) Vgl. *Guertler*, Metallographie, Bd. II, 1. Teil S. 40.

[115]) Mit Ausnahme des Potentialwertes des Aluminiums den Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft, Band II, erstes Ergänzungsheft S. 52 ff. entnommen (Halle 1915).

TABELLE 3.

Potential der reinen Metalle, bezogen auf H = +0

Met.	Lit.	Eig. Messg.	KCl 1-n	NaCl 1-n	NH_4Cl 1-n	NH_4NO_3 1-n	Na_2SO_4 1-n	H_2SO_4 $^1/_{100}$-n	NaOH $^1/_{10}$-n	NaOH 2-n
		−1,581	−1,383	−1,402	−1,487	−1,189	−1,352	−1,531	−1,015	−1,168
Mg	−1,55	−1,636	−1,418	−1,412	−1,491	−1,196	−1,376	−1,612	−1,043	−1,183
		−1,423	−1,327	−1,389	−1,414	−1,114	−1,342	−1,500	−0,929	−1,126
	−0,84	−0,501	−0,521	−0,560	−0,498	−0,351	−0,517	−0,414	−1,340	−1,338
Al	−1,33	−0,519	−0,557	−0,612	−0,514	−0,363	−0,530	−0,419	−1,377	−1,379
	−1,92	−0,487	−0,500	−0,537	−0,481	−0,340	−0,504	−0,410	−1,328	−1,306
		−1,331	−1,328	−1,320	−1,289	−1,260	−1,324	−1,103	−1,438	−1,497
$Al_{amal.}$	−1,32	−1,336	−1,335	−1,328	−1,303	−1,270	−1,332	−1,110	−1,450	−1,504
		−1,323	−1,320	−1,312	−1,276	−1,251	−1,312	−1,096	−1,430	−1,492
		−0,7[illegible]	−0,748	−0,712	−0,804	−0,591	−0,760	−0[illegible]	−0,705	−1,168
Zn	−0,76	−0,775	−0,755	−0,720	−0,810	−0,597	−0,767	−0,740	−0,711	−1,175
		−0,754	−0,741	−0,705	−0,798	−0,587	−0,752	−0,727	−0,699	−1,162
		−0,417	−0,210	−0,217	−0,069	−0,057	−0,204	−0,269	−0,050	−0,310
Fe	−0,43	−0,425	−0,219	−0,230	−0,080	−0,062	−0,210	−0,276	−0,061	−0,314
		−0,407	−0,198	−0,207	−0,061	−0,050	−0,199	−0,262	−0,038	−0,307
		−0,210	+0,098	+0,061	+0,093	+0,201	+0,185	+0,283	+0,079	−0,166
Ni	−0,22?	−0,215	+0,087	−0,059	+0,086	+0,189	+0,177	+0,276	+0,072	−0,171
		−0,204	+0,110	+0,074	+0,101	+0,210	+0,189	+0,291	+0,087	−0,160
		−0,131	−0,219	−0,235	−0,223	−0,220	−0,244	−0,145	−0,423	−0,551
Pb	−0,12	−0,134	−0,226	−0,239	−0,227	−0,222	−0,251	−0,152	−0,458	−0,559
		−0,128	−0,217	−0,231	−0,218	−0,219	−0,237	−0,140	−0,401	−0,542
		−0,117	−0,223	−0,219	−0,185	−0,203	−0,225	−0,227	−0,813	−0,877
Sn	−0,10	−0,121	−0,225	−0,221	−0,190	−0,204	−0,228	−0,231	−0,820	−0,883
		−0,114	−0,222	−0,216	−0,181	−0,202	−0,221	−0,223	−0,806	−0,870
		−0,182	−0,263	−0,233	−0,232	−0,201	−0,245	−0,245	−0,823	−0,896
$Sn_{amal.}$		−0,190	−0,267	−0,238	−0,238	−0,209	−0,251	−0,250	−0,830	−0,902
		−0,173	−0,260	−0,228	−0,226	−0,193	−0,241	−0,239	−0,815	−0,889
		+0,126	+0,000	+0,025	+0,012	+0,016	+0,098	+0,231	−0,319	−0,507
Sb	+0,1 ?	+0,122	−0,017	+0,021	−0,001	+0,010	+0,094	+0,218	−0,332	−0,514
		+0,130	+0,010	+0,030	+0,020	+0,020	+0,102	+0,239	−0,308	−0,501
		+0,234	+0,067	+0,100	+0,105	+0,132	+0,146	+0,213	−0,091	−0,284
Bi	+0,2 ?	+0,231	+0,061	+0,095	+0,102	+0,127	+0,134	+0,210	−0,098	−0,291
		+0,247	+0,072	+0,105	+0,107	+0,136	+0,149	+0,216	−0,079	−0,280
		0,275	+0,090	+0,156	+0,079	+0,078	+0,164	+0,320	−0,330	−0,421
As	+0,3	+0,290	+0,084	+0,151	+0,071	+0,070	+0,161	+0,308	−0,342	−0,427
		+0,266	+0,096	+0,160	+0,086	+0,090	+0,168	+0,327	−0,316	−0,413
		+0,337	+0,153	+0,146	+0,137	+0,250	+0,219	+0,273	+0,184	+0,029
Cu	+0,34	+0,330	+0,136	+0,137	+0,133	+0,241	+0,210	+0,266	+0,178	+0,015
		+0,344	+0,160	+0,154	+0,142	+0,260	+0,231	+0,281	+0,187	+0,042

(Die mit einem Fragezeichen versehenen Zahlen sind in der Literatur als nicht sicher feststehend angegeben.)

Zu dieser Tabelle sind folgende

Bemerkungen

zu machen:

Die angegebenen Zahlen sind nach den aus den Vorversuchen hervorgegangenen Richtlinien gemessen worden[116]).

Magnesium: Diese Messungen sind analog den Bestimmungen am Aluminium nicht mit grosser Sicherheit durchzuführen; sie wurden indessen von mir weder anhand der Literatur, noch experimentell weiterverfolgt; nur zwei Reihen Legierungen des Magnesiums habe ich orientierend untersucht[117]). Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte sind mit verschiedenen Stücken ein und desselben Magnesiumbandes erhalten worden. Magnesium anderer Herkunft, besonders solches mit kleinen Beimengungen, zeigte sehr schwankende Werte.

Aluminium: In der ersten Reihe, nicht amalgamiertes Al, bedeutet von den Zahlen aus der Literatur die erste den von *Neumann* und *Richter*[118]) gefundenen, die zweite den von *Drossbach*[119]) errechneten und die dritte den von *Treadwell*[120]) bestimmten Wert. Unter amalgamiertem Al ist die angegebene Zahl der Literatur der Durchschnittswert der auf Seite 152 angeführten Resultate. Die mit nicht amalgamiertem Al erhaltenen Werte gehen anfänglich bedeutend weiter auseinander, als in der Tabelle angegeben. Nur mit ganz reinem Aluminium und gelagerten, einige Zeit vor der Messung gereinigten Elektroden sind die angeführten Grenzen zu erreichen. Gewöhnliches Handelsaluminium liefert sehr variierende und meist niederere Potentiale.

Angeregt durch die interessanten Beobachtungen am Aluminium wurde dieses, ausser, wie ursprünglich gedacht, zu Messungen in seinen Legierungen, auch als solches zur Ermittlung seines Normalpotentiales einer Reihe von Versuchen unterzogen. Aus diesem Grund wurden auch die bisher veröffentlichten Arbeiten durchgangen. Alles zusammen habe ich in einem gesonderten Teil beigefügt (Teil II: „Beitrag zur Bestimmung des Aluminiumpotentiales", S. 148 ff).

Eisen: Beim Eisen spielen sich stets zwei Vorgänge ab:

$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = -0{,}43 \text{ Volt und}$$
$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} = -0{,}04 \text{ Volt}$$

Bei fremdionigen Elektrolyten treten diese beiden Vorgänge stets gemischt, jedoch meist der zweite vorwiegend, auf. Darum sind die grossen Differenzen zu beobachten. Nur der Wert, gemessen mit einer 1-n-Lösung eines Salzes des zweiwertigen Eisens (unter „eigene

[116]) Vgl. S. 34 ff.
[117]) Dies sind: Mg-Pb und Mg-Sn; vgl. S. 117 ff.
[118]) *Neumann* und *Richter:* Z. El.-Ch. *31*, 303 (1925).
[119]) *Drossbach:* Z. El.-Ch. *33*, 114 (1927).
[120]) *Treadwell:* Helv. VII 633 (1924).

Messungen") entspricht also wirklich dem Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$. Auch die Passivität spielt hier, wie bereits erwähnt, eine grosse Rolle.

Nickel: Ähnliches wie beim Eisen tritt auch beim Nickel auf. In der Literatur ist das Normalpotential des Nickels nicht mit Bestimmtheit angegeben. Die von mir gefundenen, positiveren Werte sind weiter unten erörtert.

Zinn, Antimon, Wismut und Arsen: Die Elektrolyte zur Bestimmung des Normalpotentials dieser Elemente, deren Herstellung in bekannter Konzentration der Hydrolyse wegen etwas unsicher ist, wurden in derselben Weise verwendet, wie dies *Neumann*[121]) zu diesen Bestimmungen tat, d. h. es wurde die für eine 1-n-Lösung nötige Menge des Salzes ($SnCl_2$, $SbCl_3$, $Bi(NO_3)_3$, $AsCl_3$) in Wasser gelöst und die von dem entstandenen Niederschlag abgegossene klare Lösung als Elektrolyt gebraucht.

Die bei Aufstellung der Tabelle 3 zu machenden

Beobachtungen

und die daraus zu ziehenden theoretischen Folgerungen sind mannigfaltig.

a) Allgemeines.

Mit Ausnahme der Messungen am Magnesium und nicht amalgamierten Aluminium sind die Werte auf 5 -15 Millivolt reproduzierbar. Dieser Umstand zwingt mich zu einer von der *Nernst*'schen Theorie etwas abweichenden Auffassung der Potentialbildung. Nach der *Nernst*'schen Theorie sollten solche Werte unsicher und zufällig sein[122]). Aus diesem Grund wurden bisher von den meisten Autoren Messungen von Elektrodenpotentialen in fremdionigen Elektrolyten vom Standpunkt dieser Theorie aus als unsicher angesehen oder theoretisch nicht weiter behandelt.

Das hier Gesagte will nicht Anspruch erheben, eine genaue Definition der Potentialbildung zu sein, es soll vielmehr zur Erläuterung der von mir gewählten Versuchsbedingungen sowie der aus den Resultaten gezogenen theoretischen Folgerungen beitragen.

b) Potentialbildung.

Nach meiner Auffassung dürfte die Potentialbildung wesentlich komplizierter sein, als wie dies bisher angenommen wurde. *Die Höhe des Potentiales einer Elektrode wird bestimmt durch die Bedingung,*

[121]) *Neumann:* Z. ph. Ch. *14*, 218.

[122]) Vgl. *Nernst*, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 846: „Taucht man ein Metall in eine Lösung, die ursprünglich keine Ionen desselben enthielt, so beobachtet man im Gegensatz zu den oben betrachteten Fällen wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalls in mehr oder weniger grossen Mengen je nach Umständen (zum Beispiel unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft) in Lösung, und diesen sozusagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufällige Spannungsdifferenzen." Die zufällig in Lösung gegangenen Mengen sind aber nach Nernst doch stets unwägbar gering.

unter welcher die Ionen der Elektrode in Lösung gehen. Diese Bedingung ergibt sich aus dem *Zusammenwirken* mehrerer Vorgänge. Ausser der bisher angenommenen, einfachen Lösungstension des Metalls, d. h. ausser dem Umstand, dass die Elektrode positiv geladene Ionen an die Lösung abgibt, nehme ich folgende Vorgänge als bei der Potentialbildung beteiligt an:

1. Die Bildung des Salzes. Anscheinend wurde bei Bestimmungen des Normalpotentiales nicht immer darauf Rücksicht genommen, dass die Bildung verschiedener Salze, auch wenn diese alle in 1-n-Lösung vorhanden sind, verschiedene Potentiale ergeben kann. Bei Nickel erhalte ich z. B. mit Nickelsulfatlösung dieselben Werte, wie sie in der Literatur angegeben sind, mit 1-n Nickelchlorid hingegen ergibt sich ein bedeutend positiverer Wert: +0,04 Volt. Ähnliches wurde z. B. auch von *Neumann*[123]) an amalgamiertem Aluminium beobachtet, allerdings ohne Kommentar.

2. Die Bildung einer Säure oder deren Salz (z. B. Blei-Blumbat). Beeinflussung des Potentials meist in positiver Richtung.

3. Die Bildung einer Base. Beeinflussung in negativem Sinn.

4. Die Bildung eines Komplexsalzes[124]).

5. Die Bildung einer Verbindung oder Legierung zwischen der Elektrode und dem Kation des Elektrolyten[125]). Solche Verbindungen oder Legierungen können je nach Natur der Elektrode und des Elektrolyten entstehen, entweder dauernd oder nur vorübergehend während der Messung.

6. Die Erreichung einer bestimmten Wertigkeitsstufe, bei Elementen, die mehrere Wertigkeiten aufweisen. Hierüber gibt die *Nernst*'sche Formel Aufschluss. Sind die Wertigkeitsstufen jedoch energetisch nicht weit voneinander entfernt, so treten zwei oder mehrere Vorgänge gemischt auf, es werden gleichzeitig Ionen der verschiedenen Stufen gebildet. Nach meinen Beobachtungen ist diese Mischung nicht beliebig, sondern reproduzierbar, was leicht zu Fehlschlüssen führen kann, indem man annimmt, es liege das Potential nur *einer* Wertigkeitsstufe vor.

7. Die Konzentration des Elektrolyten. Dies ist, für gleichionige Elektrolyte, in der *Nernst*'schen Formel enthalten. Messungen mit Säuren und Basen haben mir gezeigt, dass auch die Natur und Konzentration des Anions des Elektrolyten von grossem Einfluss sein kann. So liegt z. B. beim *Zinn* das Potential, gemessen mit Natronlauge mit einer Konzentration von weniger als $^1/_{10}$-n, in dem Bereich von −0,12 Volt; wird die Grenze $^1/_{10}$-n überschritten, so steigt das Potential rasch auf ca. −0,81 Volt, von wo an es bei zunehmender

---

[123]) *Neumann:* Z. ph. Ch. *14*, 117 (1894).

[124]) Dass dies einen grossen Einfluss hat, wurde schon vielfach beobachtet; vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 22 ff.

[125]) Vgl. *Foerster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen (3. Aufl.), S. 368 (Barth 1922).

Konzentration wiederum sozusagen konstant bleibt. In diesem Fall hat man es vielleicht auch mit den verschiedenen Modifikationen des Metalls zu tun.

8. Die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft und des im Elektrolyt gelösten Sauerstoffes oder anderer, in der Luft oder dem Elektrolyten enthaltener Gase.

9. Die Passivität. Die Beeinflussung des Potentials ist bekannt, aber noch nicht ergründet. Meine diesbezüglichen Beobachtungen sind weiter unten (S. 125) aufgeführt. Hier nur soviel: Die Passivitätserscheinung scheint nach meinen Feststellungen in manchen Fällen bei ein und derselben Kombination dieselbe zu sein, ist also reproduzierbar, wodurch leicht *dieses* Potential als massgebend angenommen wird.

Bei Berücksichtigung dieser neun Punkte möchte ich von dem Begriff „Normal-Potential" absehen; auch dieses ist im Grund relativ. *Es besteht eben jeweilen nur das relative Potential, das eine Elektrode in einem bestimmten Elektrolyten zeigt.* Tauchen wir eine Elektrode in einen Elektrolyten, der keine Ionen derselben enthält, so zeigt sie nicht, wie vielfach angenommen, ein zufälliges Potential, sondern ein bestimmtes, nämlich dasjenige, das sich aus den Bedingungen ergibt, unter welchen *diese* Ionen in *diesem* Elektrolyten in Lösung gehen. Oder anders ausgedrückt: *Massgebend für das Potential einer Elektrode ist der gesamte Vorgang*, d. h. alles das, was bei der Strombildung chemisch entsteht oder geschieht.

Beruhen diese Annahmen auf Richtigkeit, dann hat auch die Verwendung *fremdioniger* Elektrolyte zu Potentialmessungen ihre Berechtigung.

c) Das absolute Normalpotential.

Wennschon die Annahme des Wasserstoffpotentials zu 0 Volt recht praktisch ist, so wäre es meiner Ansicht nach bedeutend günstiger, die Spannungsreihe auf einem *absoluten Nullpunkt* aufzubauen, dies allein schon der bedeutend besseren Übersicht wegen. Man hätte keine Vorzeichen mehr, denn es würde sich dann jeweilen nur um ein *hohes* oder *niedriges* Potential handeln.

Das Potential Null ergibt, um nach der *Nernst*'schen Theorie zu sprechen, eine solche Elektrode, für die der Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck der Ionen der Lösung ist, bei der also $P = p$ ist, wodurch in der Formel:

$$E = - \frac{0{,}0002\ T}{n} \log \frac{P}{p}$$

E den Wert Null annimmt. Wird gegen eine solche Elektrode eine zweite geschaltet, so ist die beobachtete EMK gleich dem Potential der zweiten Elektrode.

Diesem absoluten Nullpunkt kommt die Quecksilber-Tropfelektrode praktisch recht nahe.

II. Potential der binären Legierungen.

a) Allgemeines.

Da Potentialmessungen an Legierungen, wie im geschichtlichen Teil bereits erörtert, schon sehr vielfach, jedoch meist unter speziellen Bedingungen durchgeführt worden sind, so habe ich zu Messungen unter allgemeinen Bedingungen, insbesondere unter Anwendung verschiedener, fremdioniger Elektrolyte, nur einige typische Beispiele herausgegriffen. Damit suchte ich nachzusehen, ob die bisherigen speziellen Messungen und die daraus hervorgegangenen Resultate auch *allgemein* gelten. Obwohl die aus diesen früheren Messungen entstandenen Theorien in manchen Lehrbüchern als feste Tatsachen hingestellt werden[126]), dürften sie doch noch nicht durchaus sicher sein, denn die besagten Messungen zeigten immer wieder Abweichungen und Anomalien, die mit irgendeiner mehr oder weniger gesuchten Ausrede abgetan werden mussten.

Natürlich ist von denjenigen Legierungen, bei welchen die Potentiale der Komponenten weit auseinander liegen, das deutlichste Resultat zu erwarten.

Aus den genannten Gründen fiel meine Wahl zu solchen Messungen auf folgende Typen:

1. Ein Metallpaar, dessen Konstitution auf den ersten Blick möglichst einfach erscheint — wie dies auch einerseits befürwortet wird —, bei dem also nach der Lehre der Metallographie eine Verbindung ausgeschlossen ist und im festen Zustande über den ganzen Konzentrationsbereich nur ein einziges Gebiet heterogener Gemenge zweier *Kristallarten* ohne merkliche Löslichkeit vorkommt, dessen Konstitution aber andererseits mit grösseren Gebieten fester Lösungen und einer vermutlichen Verbindung erklärt wird. Dies ist *Pb-Sn.*

2. Ein Metallpaar, das bestimmt *drei Kristallarten* aufweist, so dass sich also *zwei Gebiete heterogener Gemenge* folgen, getrennt durch *ein Gebiet homogener Mischkristalle*, und bei welchen das Vorhandensein einer Verbindung unsicher ist. Dies ist *Pb-Sb.*

3. Ein Metallpaar, bei dem *vier Kristallarten* vorkommen, wobei sich also einige Gebiete heterogener Gemenge und homogener Mischkristalle folgen und bei dem überdies zu Beginn und zu Ende *feste Lösungen* vorkommen und eine *Verbindung* der Komponenten mit Bestimmtheit vermutet wird. Dies ist *Sn-Sb.*

4. Ein Metallpaar, das bis jetzt noch nicht zu solchen Messungen herangezogen wurde und das durch elektrochemische Eigenschaften seiner Komponenten besonderes Interesse erweckt. Dies ist *Sn-Al.*

[126]) Z. B. *Bornemann*, Die binären Metallegierungen, Bd. I, S. 22.

5. Einige weitere Metallpaare von Interesse, mehr als orientierende Versuche, als da sind: Pb-As, Mg-Pb, Mg-Sn, Zn-Sn, Zn-Sb.

Zu den Messungen mit Strombelastung wäre noch zu erwähnen, dass jeweilen darauf geachtet wurde, für ein und dieselbe Legierungsreihe bei jeder einzelnen Elektrode die möglichst gleichen Bedingungen zu haben, d. h. es wurden die eingetauchte Elektrodenfläche und der Abstand der Versuchselektrode von der Bezugselektrode bei den verschiedenen Fällen nach Möglichkeit gleichgehalten. Bei Unsicherheit habe ich diese Faktoren versuchsweise variiert, um die Abhängigkeit von denselben zu ermitteln.

Schliesslich wäre noch zu sagen, dass die Messungen mit H_2SO_4 am wenigsten konstant sind. Ich habe zuerst einige Versuche mit Säuren hoher Konzentration vorgenommen, doch habe ich mich schliesslich auf $^1/_{100}$-n H_2SO_4 beschränkt. Mit stark konzentrierten Säuren ist, wohl meist der lokalen Vorgänge wegen, die Inkonstanz bedeutend grösser und kann unter Umständen die Messung direkt verunmöglichen.

b) Blei-Zinn-Legierungen.

1. Messungen mit 1-n KCl-Lösung.

2. Messungen mit 1-n NH_4NO_3-Lösung.

Trotzdem zu erwarten war, dass die Potentialkurve der Pb-Sn-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl-Lösung, eine Gerade ergeben werde, habe ich diese Messungen durchgeführt, eben gerade um nachzusehen, ob sich die Erfahrung mit der Vermutung deckt.

Entgegengesetzt der Erwartung, zeigt die Legierungsreihe mit Belastung in 1-n KCl gemessen, bis gegen 0% Pb das Bleipotential, wobei erst kurz vor vollständiger Abwesenheit des Pb ein schwacher Anstieg gemessen wird, während gerade umgekehrt bei Anwesenheit von nur wenigen Prozenten Sn schon das Zinnpotential zu vermuten wäre (Fig. 18). Dies dürfte der starken Passivitätserscheinung des Zinns, die sich eben auch in den Legierungen sehr bemerkbar macht, entstammen.

Bei Messungen unter Belastung wirkt natürlich die Polarisation stets mehr oder weniger mit. Bei Blei und Zinn verursacht sie z. B., dass die eben angeführten Werte (Tabelle 5 und 7) nicht sehr konstant sind. Die Zahlen bedeuten darum die gemessenen Anfangswerte.

Bei 1-n NH_4NO_3 entspricht die mit Belastung erhaltene Kurve schon eher der Vermutung.

TABELLE 4.

Kette: $Pb_xSn|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,219	−0,226	−0,216
90	10	−0,223	−0,225	−0,221
80	20	−0,224	−0,226	−0,222
70	30	−0,223	−0,225	−0,220
60	40	−0,223	−0,227	−0,219
50	50	−0,223	−0,227	−0,221
40	60	−0,222	−0,225	−0,219
30	70	−0,223	−0,224	−0,222
20	80	−0,223	−0,224	−0,221
10	90	−0,224	−0,227	−0,220
0	100	−0,223	−0,225	−0,222

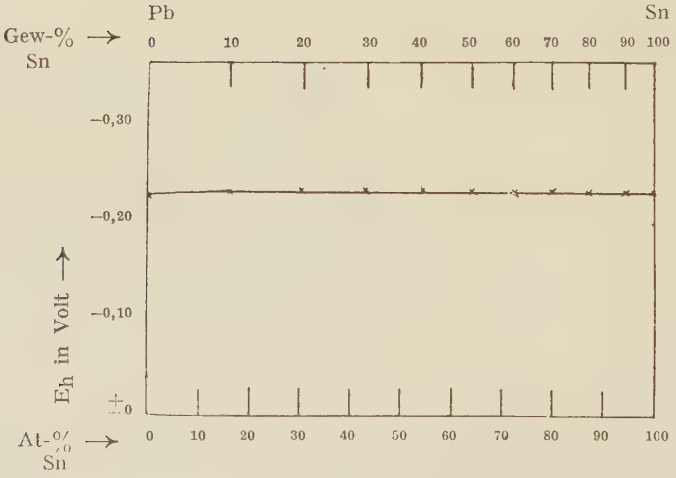


Fig. 17 (Tabelle 4)

Pb-Sn-Legierung
Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

TABELLE 5.

Kette: $Pb_x Sn | 1\text{-n } KCl | Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	25 MA/cm² Mittel
100	0	1,19	1,20	1,18	0,80
90	10	1,20	1,21	1,18	0,80
80	20	1,18	1,20	1,16	0,80
70	30	1,20	1,22	1,18	0,81
60	40	1,20	1,21	1,19	0,80
50	50	1,20	1,21	1,18	0,80
40	60	1,18	1,20	1,15	0,78
30	70	1,19	1,20	1,18	0,80
20	80	1,20	1,22	1,18	0,80
10	90	1,18	1,19	1,17	0,79
0	100	1,26	1,27	1,25	0,83

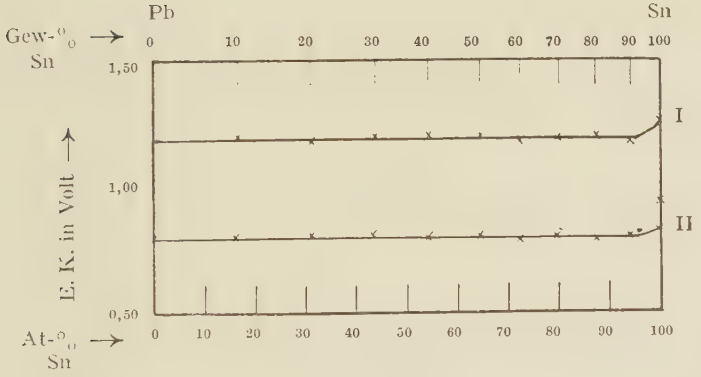


Fig. 18 (Tabelle 5)

Pb-Sn-Legierung
Elektrolyt : 1-n KCl
Belastung : I ca. 1,0 MA/cm²
II ,, 25,0 MA/cm²
(gegen Brom)

TABELLE 6.

Kette: $Pb_x Sn | 1\text{-n } NH_4NO_3 | \text{conc.}KCl_{Agar} | 1\text{-n}KCl | Hg_2Cl_2 | Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,220	−0,222	−0,219
90	10	−0,220	−0,223	−0,216
80	20	−0,222	−0,224	−0,219
70	30	−0,219	−0,222	−0,216
60	40	−0,218	−0,221	−0,215
50	50	−0,221	−0,225	−0,218
40	60	−0,221	−0,223	−0,217
30	70	−0,220	−0,222	−0,217
20	80	−0,222	−0,224	−0,218
10	90	−0,220	−0,222	−0,218
0	100	−0,203	−0,204	−0,202

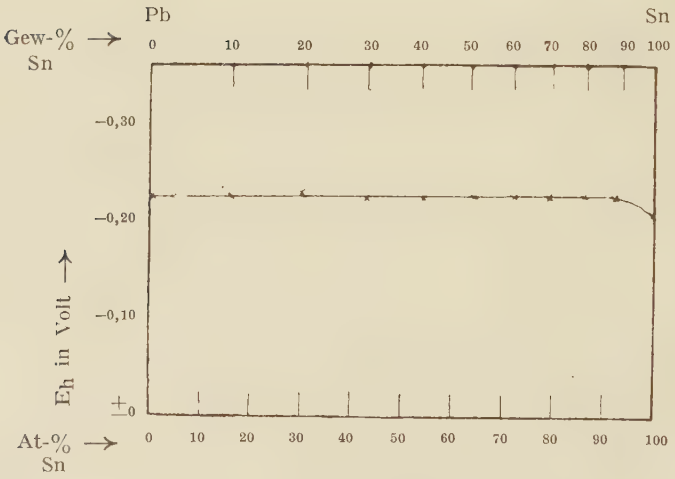


Fig. 19 (Tabelle 6)

Pb-Sn-Legierung
Elektrolyt : 1-n NH_4NO_3
Ohne Belastung

TABELLE 7.

Kette: $Pb_xSn|1\text{-n } NH_4NO_3|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	25 MA/cm² Mittel
100	0	1,30	1,32	1,28	1,00
90	10	1,24	1,26	1,22	0,97
80	20	1,25	1,26	1,23	0,96
70	30	1,23	1,25	1,22	0,96
60	40	1,23	1,25	1,21	0,97
50	50	1,23	1,24	1,21	0,97
40	60	1,24	1,25	1,22	0,97
30	70	1,24	1,26	1,22	0,96
20	80	1,23	1,25	1,21	0,94
10	90	1,23	1,25	1,20	0,93
0	100	1,20	1,22	1,18	0,89

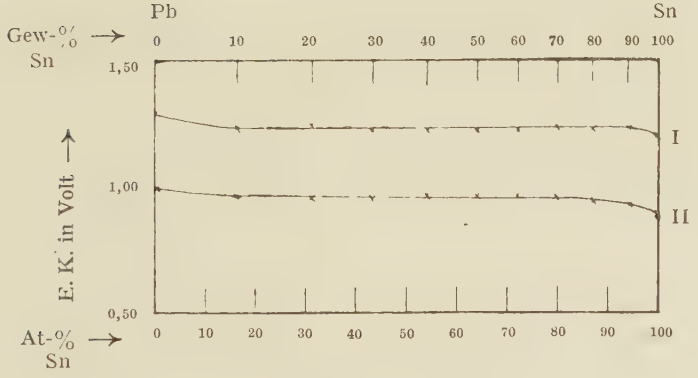


Fig. 20 (Tabelle 7)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n NH_4NO_3
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 40 MA/cm²
(gegen Brom)

3. Messungen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4.

TABELLE 8.

Kette: $Pb_xSn|^1/_{100}$-n $H_2SO_4|$conc. $KCl_{Agar}|$1-n KCl$|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,145	−0,152	−0,140
90	10	−0,197	−0,200	−0,191
80	20	−0,226	−0,229	−0,221
70	30	−0,226	−0,230	−0,222
60	40	−0,225	−0,229	−0,220
50	50	−0,227	−0,232	−0,220
40	60	−0,224	−0,228	−0,219
30	70	−0,226	−0,230	−0,221
20	80	−0,226	−0,231	−0,223
10	90	−0,227	−0,230	−0,224
0	100	−0,227	−0,231	−0,223

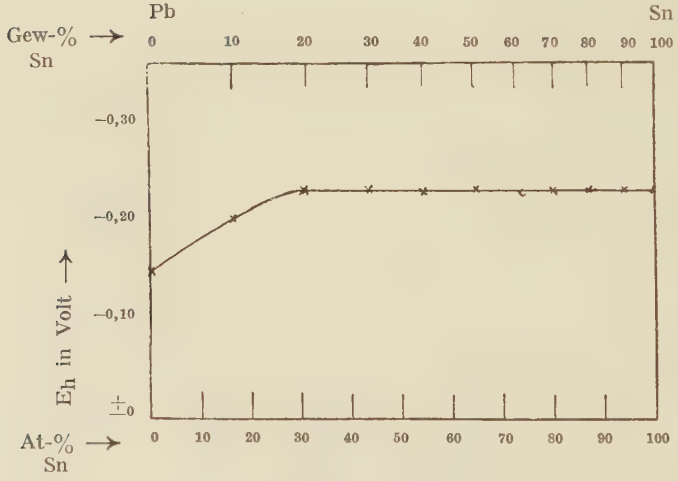


Fig. 21 (Tabelle 8)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-nH_2SO_4
Ohne Belastung

TABELLE 9.

Kette: $Pb_xSn|^1/_{100}$-n $H_2SO_4|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	20 MA/cm² Mittel
100	0	1,28	1,29	1,27	unbestimmt
90	10	1,25	1,27	1,23	,,
80	20	1,20	1,22	1,19	,,
70	30	1,21	1,22	1,19	ca. 0,60
60	40	1,19	1,22	1,16	,, 0,60
50	50	1,19	1,21	1,17	,, 0,60
40	60	1,15	1,17	1,13	,, 0,53
30	70	1,10	1,12	1,08	,, 0,50
20	80	1,06	1,07	1,04	,, 0,50
10	90	1,00	1,03	0,96	,, 0,50
0	100	1,30	1,32	1,28	0,75 (30 MA)

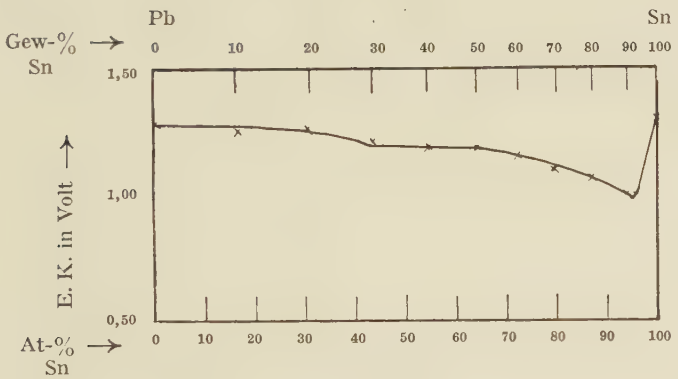


Fig. 22 (Tabelle 9)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-nH_2SO_4
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

Die Messungen ohne Strombelastung zeigen das Potential der — *in diesem Elektrolyten* — negativeren Komponente, also des Sn, bis zu einem bestimmten Konzentrationspunkt (nach der Spannungsreihe der Normalpotentiale ist die Reihenfolge von Pb-Sn gerade umgekehrt, als mit H_2SO_4; die Elemente sind aber in den Figuren stets so angeordnet, dass links das nach der Normal-Spannungsreihe negativere Metall steht; infolgedessen ist die Kurvenform umgekehrt, wie sonst). Eigentlich sollte dieser nahe bei 100% Pb/0% Sn liegen, doch ist ein solcher Potentialsprung praktisch niemals plötzlich. Wie wir im weiteren Verlauf sehen werden, liegt er bei neutralen und besonders bei alkalischen Elektrolyten näher bei 0% der negativeren Komponente, bei Messungen mit H_2SO_4 hingegen manchmal oberhalb 10%.

Hier spielt offenbar die Passivität irgendwie mit. Deutlich zeigt sich dies auch wiederum in der unter Belastung gemessenen Kurve. Gerade für die *Legierungen* spielt die Passivitätserscheinung eine ausserordentlich grosse Rolle, was anscheinend bisher viel zu wenig berücksichtigt wurde.

Aus den weiteren Messungen werden sich noch verschiedene diesbezügliche Resultate ergeben, ich erwähne darum hier nur die Beobachtung und fasse erst am Schluss allgemein die Betrachtungen über die Passivitätserscheinungen zusammen.

Die Messungen an diesen Legierungen mit H_2SO_4 sind nur mit einiger Übung durchzuführen. Hierbei muss der, nach den auf Seite 38 erläuterten Erfahrungen günstigste Moment der Ablesung herausgegriffen werden. Meist wird das Potential in H_2SO_4 erst etwas negativer, bleibt dann einige Zeit konstant, um schliesslich langsam wieder schwach positiver zu werden. Der Moment der Ablesung liegt also offenbar nach dem ersten negativen Anstieg und vor dem darauffolgenden Abstieg.

4. Messungen mit $^1/_{10}$-n NaOH.

5. Messungen mit 2-n NaOH.

TABELLE 10.

Kette: $Pb_x Sn | ^1/_{10}$-n NaOH | conc. KCl_{Agar} | 1-n KCl | Hg_2Cl_2 | Hg

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	—0,423	—0,458	—0,401
90	10	—0,451	—0,466	—0,434
80	20	—0,447	—0,459	—0,430
70	30	—0,448	—0,461	—0,428
60	40	—0,439	—0,454	—0,421
50	50	—0,445	—0,456	—0,430
40	60	—0,443	—0,459	—0,427
30	70	—0,447	—0,461	—0,430
20	80	—0,447	—0,454	—0,433
10	90	—0,442	—0,460	—0,429
0	100	—0,458	—0,471	—0,447
0	100	—0,813*	—0,820*	—0,806*

* Nur bei längerer Belassung der Elektrode im Elektrolyten.

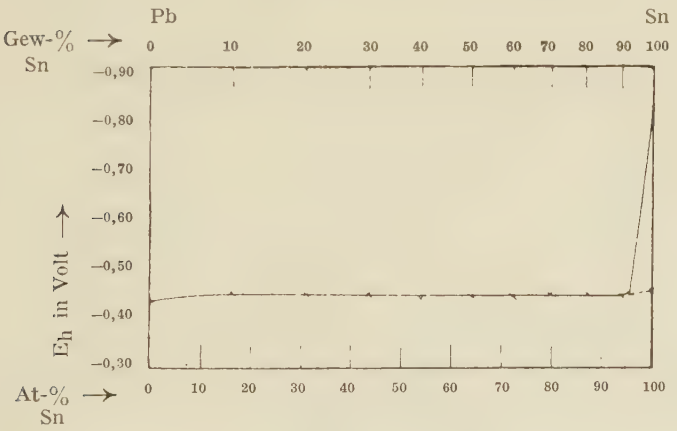


Fig. 23 (Tabelle 10)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Ohne Belastung

TABELLE 11.

Kette: $Pb_xSn|^1/_{10}$-n NaOH|Br

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	1,32	1,33	1,30
90	10	1,35	1,37	1,32
80	20	1,40	1,42	1,38
70	30	1,42	1,45	1,38
60	40	1,41	1,44	1,38
50	50	1,41	1,43	1,39
40	60	1,42	1,44	1,39
30	70	1,40	1,42	1,38
20	80	1,42	1,44	1,40
10	90	1,42	1,44	1,39
0	100	1,70	1,71	1,69
0	100	1,41*	1,44*	1,38*

* Nach kurzer Belastung.

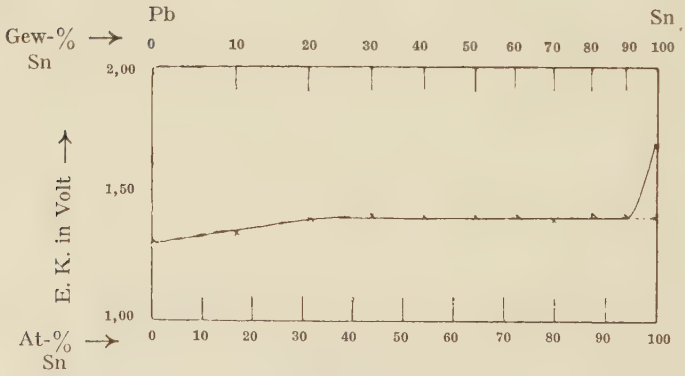


Fig. 24 (Tabelle 11)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

TABELLE 12.

Kette: $Pb_x Sn | 2\text{-n } NaOH | \text{conc. } KCl_{Agar} | 1\text{-n } KCl | Hg_2Cl_2 | Hg$.

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,551	−0,559	−0,542
90	10	−0,878	−0,890	−0,869
80	20	−0,876	−0,884	−0,870
70	30	−0,879	−0,887	−0,871
60	40	−0,878	−0,886	−0,870
50	50	−0,877	−0,884	−0,872
40	60	−0,877	−0,885	−0,870
30	70	−0,878	−0,884	−0,873
20	80	−0,877	−0,882	−0,872
10	90	−0,879	−0,888	−0,871
0	100	−0,877	−0,883	−0,870

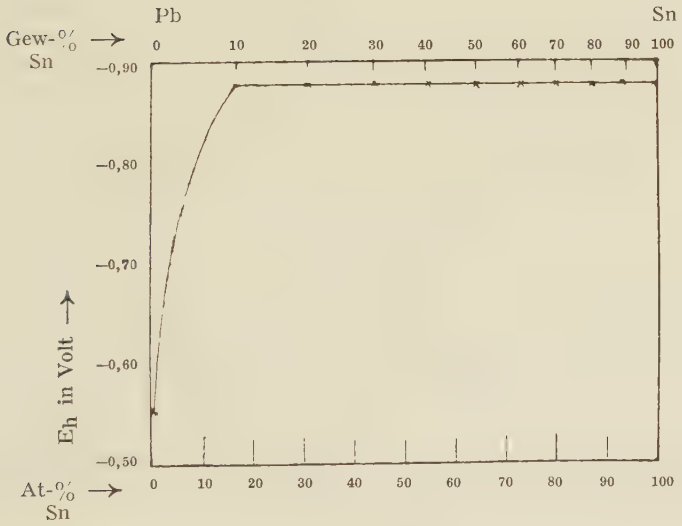


Fig. 25 (Tabelle 12)

Pb-Sn-Legierung : Elektrolyt : 2-n NaOH
Ohne Belastung

Zinn und Zinnlegierungen zeigen in neutralen und besonders auffallend in schwach alkalischen Elektrolyten einen interessanten Potentialsprung: Das anfangs in solchen Elektrolyten hohe Potential fällt bei Belastung nach bestimmter Zeit plötzlich, innert weniger Sekunden auf einen etwas positiveren Wert, auf dem es dann wiederum verbleibt. Umgekehrt ergeben die Versuchselektroden bei Messung ohne Belastung oft zuerst ein niedereres Potential, welches bei längerem Verbleiben der Elektrode im Elektrolyten und bei Vermeidung einer Strombelastung langsam bis zu einem definierten Höchstwert ansteigt.

Diese Erscheinung, die einer speziellen Untersuchung bedarf, ist nach den von mir gemachten Messungen abhängig von der Sn-Konzentration in der Legierung und von der Natur, insbesondere der Basizität des Elektrolyten. Je weniger Sn in der Legierung enthalten, um so rascher tritt nach Beginn der Belastung der Potentialsprung ein; je alkalischer der Elektrolyt, um so später ist das der Fall, doch um so grösser wird der Sprung, d. h. die Elektrode hält in stärker alkalischen Elektrolyten die Belastung besser aus. Bei 2-n NaOH ist der Sprung überhaupt nicht mehr zu beobachten, hingegen deutlich bei $^1/_{10}$-n NaOH.

Das Ansteigen des Potentials bei Messung ohne Strombelastung erfolgt um so rascher, je alkalischer der Elektrolyt ist und je mehr Sn die Legierung enthält. Bei stark alkalischen Elektrolyten ist das Potential des reinen Sn wie seiner Legierungen schon von Beginn an hoch, bei schwächeren tritt der eben erwähnte Anstieg auf, während bei NaOH mit einer Konzentration von weniger als $^1/_{10}$-n ein solcher bei Sn-Legierungen überhaupt nicht mehr, sondern nur noch beim reinen Metall, und da auch erst sehr lange nach Eintauchen der Elektrode zu beobachten ist. In Tabelle 10 sind darum für 100% Sn beide Werte angegeben.

Der Potentialsprung bei Belastung tritt am deutlichsten bei Aufstellung der Tabelle 11 zutage. Die Messungen mit reinem Sn zeigen im ersten Moment 1,70 Volt; gleich darauf fällt die Spannung auf 1,41 Volt, wo sie dann eine Zeitlang mehr oder weniger konstant verbleibt. Beide Werte sind also Spannungen der Kette Sn|$^1/_{10}$-n NaOH|Br. Da aber die Bromelektrode stets konstantes Potential aufweist, so ist dieser Sprung allein dem Sn zuzuschreiben. Bei Legierungen des Sn ist das Verhalten etwas anders. Mit Belastung gemessen zeigen diese nur noch den niedereren Wert, während ohne Belastung auch bei 90 und 80 At.-% Sn noch ein hohes Potential zu beobachten ist (allerdings erst nach mehreren Stunden; darum wurden diese Werte in der Tabelle auch nicht vermerkt) und erst von 60 At.-% Sn an nur noch ein einziges auftritt.

Der Unterschied der Messungen mit und ohne Belastung kommt dadurch zustande, weil die Belastung der Elektrode allein schon durch das Voltmeter (ca. 1 MA/cm²) vollauf genügt, um bei den Legie-

TABELLE 13.

Kette: $Pb_x Sn|2\text{-n } NaOH|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sn	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	1 MA/cm² Maxim.	1 MA/cm² Minim.	25 MA/cm² Mittel
100	0	1,42	1,43	1,40	1,20
90	10	1,58	1,65	1,55	1,16
80	20	1,72	1,74	1,68	1,15
70	30	1,72	1,74	1,70	1,14
60	40	1,71	1,74	1,70	1,12
50	50	1,72	1,74	1,70	1,10
40	60	1,71	1,74	1,68	1,10
30	70	1,70	1,72	1,68	1,10
20	80	1,72	1,74	1,68	1,10
10	90	1,73	1,76	1,70	1,10
0	100	1,71	1,72	1,70	fällt

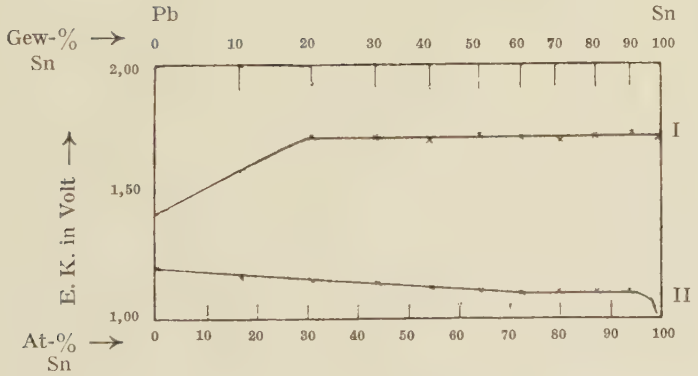


Fig. 26 (Tabelle 13)

Pb-Sn-Legierung; Elektrolyt : 2-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²
(gegen Brom)

rungen momentan, also bevor eine Ablesung möglich ist, das niederere Potential auftreten zu lassen.

Ist die OH-Ionenkonzentration grösser, so bleibt das hohe Potential bestehen, wie aus Tabelle 12 und 13 zu ersehen ist.

Die Erscheinung ändert sich nicht gross, auch wenn die Elektroden amalgamiert werden.

Dem Gesagten ist zu entnehmen, dass das Messen der Potentiale von Pb-Sn-Legierungen, speziell mit $^1/_{10}$-n NaOH anfänglich sehr kompliziert ist, da sich stets die beiden Werte (ohne Belastung) —0,81 und —0,48 sozusagen unter denselben Bedingungen ergeben.

6. Allgemeines von den Pb-Sn-Legierungen und deren Potentiale[127]).

Die Konstitution der Pb-Sn-Legierungen, die im Grund auf den ersten Blick im festen Zustand nur zwei Kristallarten und über den ganzen Konzentrationsbereich nur ein einziges Gebiet heterogener

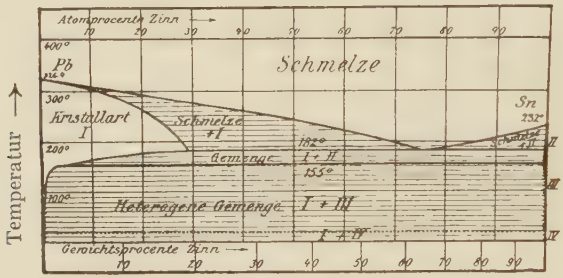


Fig. 27

Konstitutionsdiagramm der Pb-Sn-Legierungen nach Guertler[128])

Gemenge derselben aufweist, wird seit ungefähr 1910 als sehr kompliziert angenommen[129]), nachdem man diese bis dahin als Typus einer einfachen Legierung hingestellt hatte.

Einerseits wird auch heute noch von nur zwei Kristallarten mit einer erheblichen Mischungslücke gesprochen, andererseits nimmt man auch grössere Gebiete fester Lösungen an und *Degens*[130]) vermutet sogar eine chemische Verbindung beider Komponenten, allerdings ohne auf deren chemische Formel näher einzugehen (Pb_4Sn_3).

[127]) Auf die Betrachtungen über die Konstitution dieser Legierungen näher einzugehen, würde hier zu weit führen. Zur allgemeinen Orientierung seien darum empfohlen: *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 722—736, und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, II. Teil, S. 88—92.

[128]) L. c., S. 727.

[129]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 722 ff.

[130]) *Degens:* Z. anorg. Ch. *63*, 207 ff. (1909).

Die von *Puschin*[131]) aufgenommene Potentialkurve dieser Legierungen deckt sich nicht mit den Erwartungen nach der Theorie. Verschiedene Autoren erwarten nämlich an den Stellen homogener Mischkristalle ein Fallen der Kurve. Dieses tritt nun aber nicht ein, was mit dem Umstand abgetan wird, dass lokale Vorgänge den wahren Verlauf der Messungen stören würden.

Auch meine Resultate decken sich nicht mit diesen Vermutungen, jedoch auch nicht mit der Potentialkurve von *Puschin*.

Im allgemeinen zeigen meine Kurven durch grosse Konzentrationsgebiete immer dasselbe Potential, meist so, dass das negativere vorherrscht.

Die Passivität mag hier, besonders beim Zinn, eine grosse Rolle spielen, so dass nicht immer der wahre Verlauf der Kurve zutage treten kann; das ist speziell bei Messungen mit Belastung, wo eben die Polarisation noch dazukommt, zu beobachten.

Der wahre Verlauf der Kurve kann aber mit Bestimmtheit nach dem prinzipiellen Fall *Typus A* (Fig. 7, Seite 26) gedacht werden. Alle Abweichungen hiervon sind auf Einflüsse sekundärer Art, Passivität, Polarisation u. a. zurückzuführen. Auch die *Puschin*'sche Kurve erlaubt eine solche Erklärung. Das würde aber eher für eine einfache Konstitution dieser Legierungen sprechen.

Bei Belastung zeigen Blei wie Zinn unkonstante Werte, darum ist auch meist eine höhere Belastung nicht möglich. Die angegebenen Zahlen sind die beobachteten Anfangswerte. Die Legierungen weisen im allgemeinen noch weniger konstante Spannungen auf als die reinen Metalle, was besonders deutlich den Messungen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 zu entnehmen ist (Fig. 22).

Anscheinend ist die auf Polarisation fussende Inkonstanz mehr dem Blei zuzuschreiben, während die ausgesprochenen Passivitätserscheinungen in erster Linie vom Zinn herstammen.

Die *Puschin*'sche Kurve zeigt von 100 bis ca. 30 At.-% Pb mehr oder weniger übereinstimmend das Bleipotential, von hier an werden die gemessenen Werte zunehmend geringer, die Kurve fällt mit grösser werdender Steilheit bis auf das reine Zinnpotential, welches erst mit völliger Abwesenheit des Bleis erreicht wird. Wennschon diese Kurve, unter Annahme eines gewissen Fehlers, auf die erwähnte prinzipielle Form A zurückzuführen ist, so zeigt diese doch nicht viel Ähnlichkeit mit den meinigen. Den absteigenden Teil der *Puschin*'schen Kurve suchte man schon mit festen Lösungen bis zum Beginn der Mischungslücke zu deuten; nach dieser Erklärung lässt sich aber nur die eine Hälfte der *Puschin*'schen Kurve besprechen, während dann die andere Hälfte ausgesprochen gerade für diese Deutung nicht stimmt.

Die theoretische Deutung meiner Resultate soll unten weiterverfolgt werden.

---

[131]) L. c.

c) Blei-Antimon-Legierungen.

1. Messungen mit 1-n KCl-Lösung.

2. Messungen mit 1-n NH_4NO_3-Lösung.

Die mit neutralen Elektrolyten und ohne Strombelastung aufgenommenen Kurven zeigen ein gut übereinstimmendes Bild; es wird bis nahe zum reinen Sb das Pb-Potential gemessen. Erst im letzten Moment tritt ein steiler Potentialabfall ein.

Anders wird das Bild bei Belastung. Hier wirkt offenbar die Passivität und natürlich auch die Polarisation in hohem Grade mit, was die Durchführung der Messungen deutlich zeigte. In Fig. 29,

TABELLE 14.

Kette: $Pb_xSb|$1-n KCl$|\ Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf H = ±0

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,219	−0,226	−0,217
90	10	−0,220	−0,225	−0,217
80	20	−0,219	−0,228	−0,215
70	30	−0,221	−0,227	−0,217
60	40	−0,221	−0,227	−0,216
50	50	−0,222	−0,226	−0,216
40	60	−0,221	−0,229	−0,215
30	70	−0,220	−0,223	−0,214
20	80	−0,221	−0,224	−0,216
18	82	−0,220	−0,224	−0,218
16	84	−0,219	−0,226	−0,216
14	86	−0,221	−0,227	−0,215
12	88	−0,221	−0,226	−0,215
10	90	−0,221	−0,225	−0,216
8	92	−0,219	−0,223	−0,214
6	94	−0,220	−0,225	−0,216
4	96	−0,220	−0,224	−0,216
2	98	−0,110	−0,119	−0,093
0	100	±0,000	−0,017	+0,010

Kurve I sind die Potentialwerte der Elektroden mit 100 und 90 Gew.-% Pb noch einigermassen sicher (bei Belastung von 1 MA/cm²). Von 80 Gew.-% Pb an abwärts macht sich eine merkwürdige Erscheinung bemerkbar: das Voltmeter pendelt unregelmässig und ohne Zutun, aber fortdauernd zwischen ca. 1,30 und 0,90 Volt auf und ab. Auf dem höheren wie auf dem niedereren Wert bleibt das Messinstrument manchmal mehrere Sekunden, manchmal aber auch nur einen Bruchteil einer solchen stehen. Der Übergang von der einen zur andern Spannung geschieht jedoch stets plötzlich. Von 40 Gew.-% Pb an abwärts tritt diese Erscheinung nicht mehr auf. Das Voltmeter zeigt dann nur noch die geringere Spannung.

TABELLE 15.

Kette: $Pb_x Sb | 1\text{-n } KCl | Br$

Gew.-% Pb	Gew.-% Sb	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	15 MA/cm² Mittel
100	0	1,19	1,20	1,18	0,90
90	10	1,29	1,30	1,28	0,38
80	20	1,28	1,29	1,27	0,40
70	30	1,28	1,29	1,26	0,32
60	40	1,30	1,32	1,28	0,24
50	50	1,30	1,31	1,28	0,22
40	60	1,00	1,03	0,98	0,13
30	70	0,80	0,84	0,76	0,05
20	80	0,80	0,83	0,78	—
18	82				
16	84				
14	86	Unkonstante Werte			
12	88				
10	90				
8	92				
6	94				
4	96				
2	98				
0	100	0,40	0,45	0,35	—

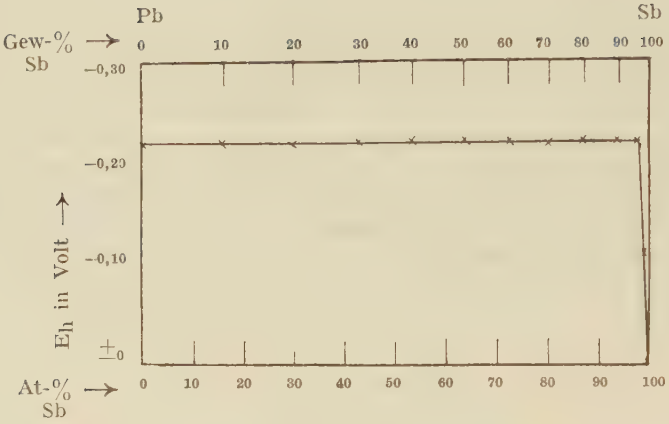


Fig. 28 (Tabelle 14)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

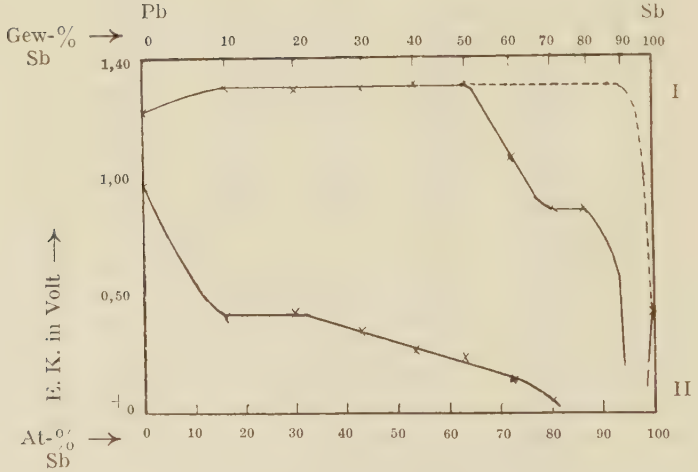


Fig. 29 (Tabelle 15)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Belastung : I cà. 1 MA/cm²
II „ 15 MA/cm²
(gegen Brom)

TABELLE 16.

Kette: $Pb_x Sb$ | 1-n NH_4NO_3 | conc. KCl_{Agar} | 1-n KCl | Hg_2Cl_2 | Hg

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,220	−0,222	−0,219
90	10	−0,219	−0,225	−0,217
80	20	−0,220	−0,225	−0,216
70	30	−0,219	−0,223	−0,217
60	40	−0,221	−0,224	−0,216
50	50	−0,221	−0,224	−0,217
40	60	−0,220	−0,222	−0,217
30	70	−0,220	−0,223	−0,216
20	80	−0,219	−0,223	−0,216
18	82	−0,220	−0,225	−0,216
16	84	−0,219	−0,224	−0,215
14	86	−0,220	−0,224	−0,216
12	88	−0,220	−0,223	−0,217
10	90	−0,219	−0,222	−0,215
8	92	−0,220	−0,224	−0,218
6	94	−0,221	−0,224	−0,216
4	96	−0,220	−0,223	−0,214
2	98	−0,102	−0,109	−0,044
0	100	±0,016	+0,010	−0,020

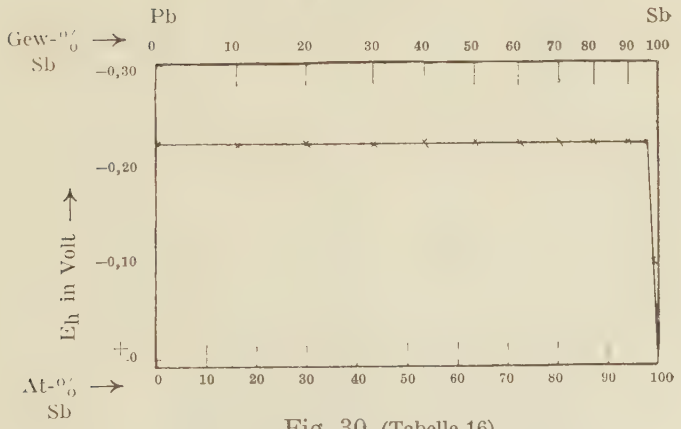


Fig. 30 (Tabelle 16)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n NH_4NO_3

Ohne Belastung

TABELLE 17.

Kette: $Pb_xSb|1\text{-n } NH_4NO_3|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E. K. in Volt: 1 MA/cm² Mittel	1 MA/cm² Maxim.	1 MA/cm² Minim.	40 MA/cm² Mittel
100	0	1,30	1,32	1,28	1,00
90	10	1,32	1,33	1,30	1,02
80	20	1,28	1,29	1,27	1,00
70	30	1,28	1,29	1,27	1,00
60	40	1,28	1,30	1,27	1,00
50	50	1,29	1,30	1,27	1,00
40	60	1,27	1,29	1,26	0,98
30	70	1,25	1,26	1,24	0,96
20	80	1,24	1,26	1,22	0,90 (unkonst.)
10	90	1,22	1,24	1,20	(0,30 bei 10 MA/cm²)
0	100	1,20	1,21	1,18	—

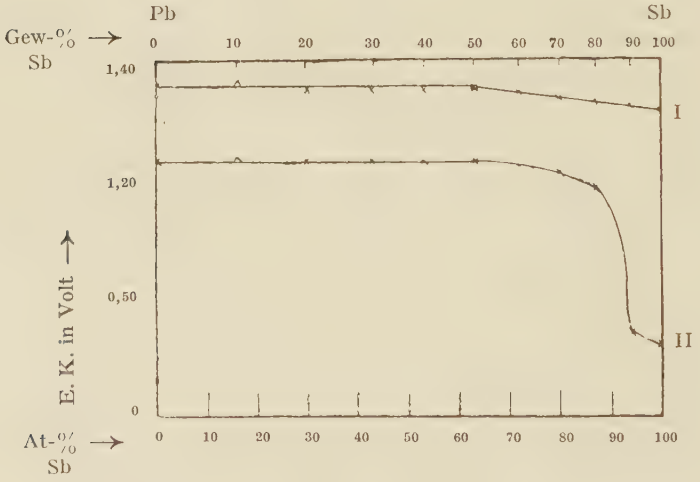


Fig. 31 (Tabelle 17)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n NH_4NO_3
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 40 MA/cm²
(gegen Brom)

Wird das System bewegt, so tritt diese Schwankung weniger auf; wird die Elektrode unter dem Elektrolyten geschabt, so bleibt die Spannung konstant auf ca. 1,30 Volt. Das zeigt sich am deutlichsten bei 40 bis 20 Gew.-% Pb, wo bei Ruhe 0,80 Volt, beim Schaben aber stets 1,30 Volt gemessen wird. In der Tabelle und entsprechend in der Figur sind indessen nur die Werte ohne Schabung eingetragen. Sogar bei 10% lässt sich bei sehr starkem Schaben noch 1,30 Volt erreichen. Beim Schaben hätte also die Kurve ungefähr die Form nach der punktierten Linie in Fig. 29.

Bevor weitere Untersuchungen hierüber vorliegen, ist auch kaum eine Erklärung zu geben, vielleicht beruht diese Erscheinung auf einer gegenseitigen Einwirkung von Polarisation und Depolarisation, wobei natürlich wiederum die Passivitätserscheinungen der Komponenten mitwirken.

3. Messungen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4.

TABELLE 18.

Kette: $Pb_xSb|^1/_{100}$-n $H_2SO_4|$conc. KCl_{Agar}1-n $KCl|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,145	−0,152	−0,140
90	10	−0,141	−0,150	−0,139
80	20	−0,142	−0,153	−0,134
70	30	−0,093	−0,099	−0,086
60	40	−0,044	−0,051	−0,038
50	50	+0,048	+0,040	+0,054
40	60	+0,139	+0,133	+0,142
30	70	+0,141	+0,132	+0,148
20	80	+0,144	+0,134	+0,154
18	82	+0,138	+0,129	+0,147
16	84	+0,142	+0,131	+0,150
14	86	+0,147	+0,132	+0,156
12	88	+0,139	+0,129	+0,152
10	90	+0,141	+0,134	+0,149
8	92	+0,143	+0,131	+0,150
6	94	+0,202	+0,188	+0,215
4	96	+0,210	+0,195	+0,220
2	98	+0,216	+0,203	+0,231
0	100	+0,231	+0,218	+0,239

TABELLE 19.

Kette: $Pb_xSb|^1/_{100}$-n $H_2SO_4|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	1 MA/cm² Mittel	1 MA/cm² Maxim.	1 MA/cm² Minim.	Bemerkungen
100	0	1,28	1,29	1,27	unsicher
90	10	1,28	1,29	1,26	fällt
80	20	1,29	1,30	1,28	„
70	30	1,27	1,28	1,25	sehr unkonstant
60	40	1,23	1,24	1,21	fester
50	50	1,21	1,23	1,20	„
40	60	1,16	1,25	1,12	2 Sek. konstant
30	70	1,14	1,21	1,05	„
20	80	1,15	1,18	1,06	„
18	82	1,04	1,11	1,00	„
16	84	1,02	1,07	0,89	„
14	86	1,00	1,07	0,86	„
12	88	0,95	1,05	0,88	„
10	90	0,88	0,94	0,84	„
8	92	0,86	0,90	0,82	„
6	94	0,87	0,91	0,84	„
4	96	0,86	0,88	0,81	„
2	98	0,85	0,89	0,82	„
0	100	0,86	0,90	0,82	„

Merkwürdigerweise zeigen die Messungen mit H_2SO_4 ein ganz anderes und unerwartetes Bild. Das Potential dieser Legierungsreihe, gemessen ohne Belastung, fällt von ca. 30 At.-% Sb an langsam von 0,145 bis auf + 0,140 Volt (für E_h). Auch die unter Belastung aufgenommene Kurve zeigt dieses Fallen an, wennschon nicht so deutlich.

Eine Erklärung für das unvermutete, langsame Fallen der Kurve lässt sich nicht ohne weiteres finden, auf keinen Fall, wenn wir eine solche mit Hilfe der Konstitution versuchen. Bis jetzt sind Potentialsprünge bei Legierungsreihen fast stets als mehr oder weniger plötzlich beobachtet worden. Es muss also wohl ein Vorgang sekundärer Art stattfinden. Auch dies soll erst bei der allgemeinen theoretischen Deutung besprochen werden.

Eine Messung mit höherer Belastung als 1 MA/cm² ist mit Pb-Sb-Legierungen nicht eindeutig durchführbar, hauptsächlich der grossen Inkonstanz wegen, welche schon die reinen Metalle und in erhöhtem Masse ihre gegenseitigen Legierungen zeigen.

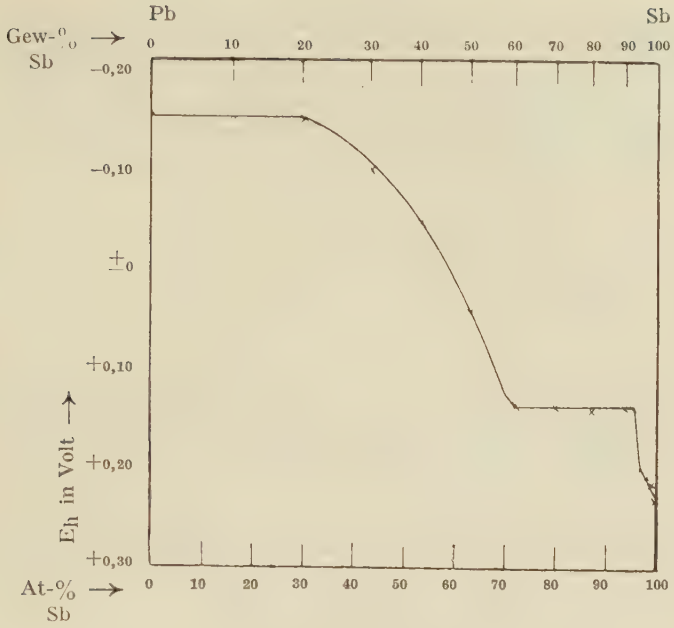


Fig. 32 (Tabelle 18)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
Ohne Belastung

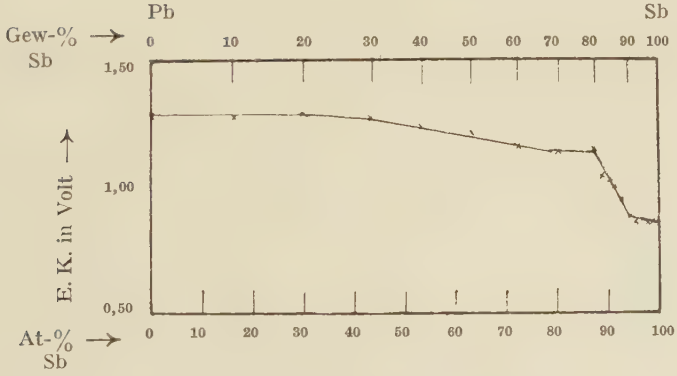


Fig. 33 (Tabelle 19)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
Belastung : ca. 1 MA/cm^2
(gegen Brom)

Merkwürdigerweise ist dieses Verhalten bei den einzelnen Mischungsverhältnissen sehr verschieden und macht mitunter auch einem mehr konstanten Wert Platz (in der Tabelle sind die jeweiligen Beobachtungen eingetragen). Die Polarisation scheint sich also je nach dem Konzentrationsverhältnis der Komponenten mehr oder weniger bemerkbar zu machen, jedoch nicht in stetiger Proportion.

4. Messungen mit $^1/_{10}$-n NaOH.

5. Messungen mit 2-n NaOH.

Die mit alkalischen Elektrolyten erhaltenen Resultate erweisen sich eher wieder wie erwartet; besonders die mit 2-n NaOH aufgenommene Kurve verläuft entsprechend den mit neutralen Elektrolyten gefundenen. Etwas merkwürdig mutet nur der Sprung bei $^1/_{10}$-n NaOH an.

Bei diesen Messungen ist das jeweilige Schmirgeln der Elektrode unmittelbar vor der Messung besonders notwendig, da ohne dieses nur sehr unsichere Ergebnisse zu erhalten sind.

TABELLE 20.

Kette: $Pb_xSb|^1/_{10}$-n NaOH|conc. $KCl_{Agar}|$1-n KCl|$Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = +0$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	—0,423	—0,458	—0,401
90	10	—0,420	—0,452	—0,400
80	20	—0,417	—0,450	—0,398
70	30	—0,421	—0,449	—0,404
60	40	—0,426	—0,455	—0,403
50	50	—0,422	—0,443	—0,410
40	60	—0,427	—0,458	—0,401
30	70	—0,427	—0,457	—0,403
20	80	—0,423	—0,457	—0,396
18	82	—0,380	—0,401	—0,364
16	84	—0,337	—0,355	—0,319
14	86	—0,331	—0,356	—0,301
12	88	—0,335	—0,348	—0,309
10	90	—0,336	—0,359	—0,304
8	92	—0,330	—0,354	—0,306
6	94	—0,336	—0,348	—0,312
4	96	—0,335	—0,347	—0,310
2	98	—0,331	—0,343	—0,311
0	100	—0,319	—0,332	—0,308

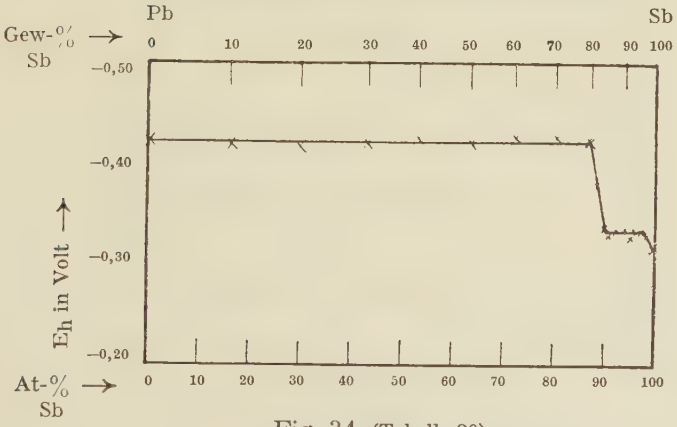


Fig. 34 (Tabelle 20)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Ohne Belastung

TABELLE 21.

Kette: $Pb_xSb|^1/_{10}$-n NaOH|Br

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	1,32	1,33	1,30
90	10	1,33	1,34	1,30
80	20	1,33	1,36	1,28
70	30	1,31	1,35	1,27
60	40	1,33	1,35	1,30
50	50	1,31	1,34	1,28
40	60	1,32	1,36	1,28
30	70	1,32	1,37	1,27
20	80	1,33	1,36	1,30
18	82	1,33	1,37	1,29
16	84	1,32	1,36	1,28
14	86	1,33	1,35	1,30
12	88	1,31	1,36	1,28
10	90	1,34	1,38	1,31
8	92	1,31	1,37	1,27
6	94	1,33	1,37	1,28
4	96	1,32	1,37	1,27
2	98	1,33	1,37	1,28
0	100	1,33	1,38	1,28

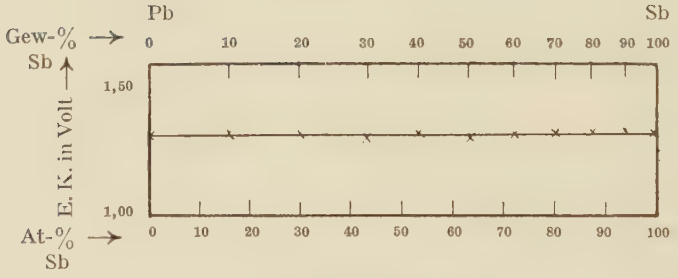


Fig. 35 (Tabelle 21)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

TABELLE 22.

Kette: $Pb_x Sb \mid 2\text{-n } NaOH \mid \text{conc. } KCl_{Agar} \mid 1\text{-n } KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	—0,551	—0,559	—0,542
90	10	—0,552	—0,563	—0,540
80	20	—0,552	—0,562	—0,538
70	30	—0,549	—0,557	—0,543
60	40	—0,552	—0,559	—0,544
50	50	—0,553	—0,561	—0,540
40	60	—0,550	—0,557	—0,542
30	70	—0,554	—0,559	—0,546
20	80	—0,551	—0,559	—0,543
18	82	—0,551	—0,558	—0,544
16	84	—0,551	—0,558	—0,543
14	86	—0,550	—0,561	0,541
12	88	—0,553	—0,561	0,541
10	90	—0,550	—0,560	—0,539
8	92	—0,553	—0,563	—0,545
6	94	—0,549	—0,556	—0,541
4	96	—0,553	—0,559	—0,546
2	98	—0,528	—0,535	0,520
0	100	—0,517	—0,514	0,501

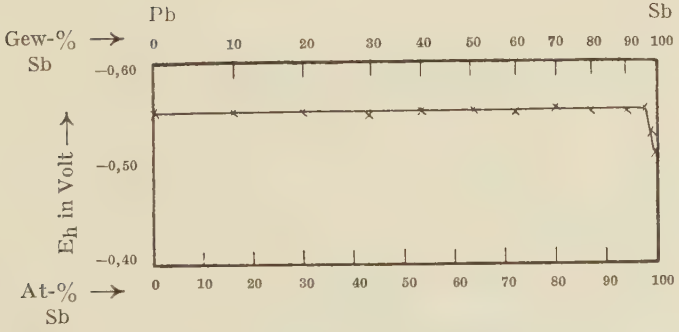


Fig. 36 (Tabelle 22)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 2-n NaOH
Ohne Belastung

TABELLE 23.

Kette: $Pb_x Sb|2\text{-n NaOH}|Br$

Gew-% Pb	Gew-% Sb	E. K. in Volt 1 MA/cm² Mittel	1 MA/cm² Maxim.	1 MA/cm² Minim.	25 MA/cm² Mittel
100	0	1,42	1,43	1,40	1,22
90	10	1,39	1,41	1,38	1,15
80	20	1,38	1,39	1,37	1,15
70	30	1,38	1,40	1,37	1,15
60	40	1,37	1,37	1,36	1,15
50	50	1,39	1,41	1,38	1,15
40	60	1,40	1,42	1,38	1,15
30	70	1,38	1,39	1,38	1,15
20	80	1,40	1,41	1,38	1,15
18	82	1,41	1,42	1,39	1,15
16	84	1,38	1,40	1,37	1,15
14	86	1,39	1,41	1,37	1,15
12	88	1,39	1,40	1,38	1,15
10	90	1,39	1,39	1,38	1,15
8	92	1,38	1,39	1,37	1,15
6	94	1,38	1,38	1,38	1,15
4	96	1,40	1,41	1,39	1,15
2	98	1,41	1,42	1,39	1,15
0	100	1,40	1,41	1,38	—

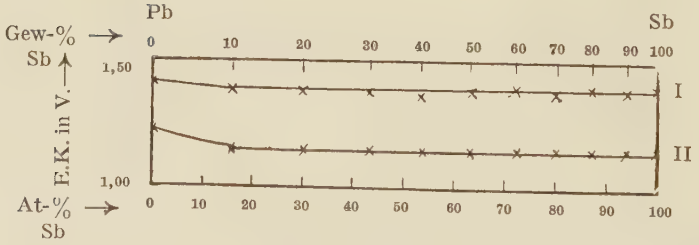


Fig. 37 (Tabelle 23)

Pb-Sb-Legierung; Elektrolyt : 2-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²
(gegen Brom)

6. Allgemeines von den Pb-Sb-Legierungen und deren Potentiale[132]).

Die Konstitution der Pb-Sb-Legierungen zeigt drei Kristallarten, wobei also zwei Gebiete heterogener Gemenge (I/III und III/II), getrennt durch die intermediären Kristalle III, vorkommen. Über das Bestehen einer Verbindung herrscht Unsicherheit. Die Kristallart III wurde schon einer solchen (PbSb) zugeschrieben (*Bornemann* beschreibt diese Legierungsreihe hingegen im kalten Zustand mit nur zwei Kristallarten und somit nur einem Gebiet heterogener Gemenge).

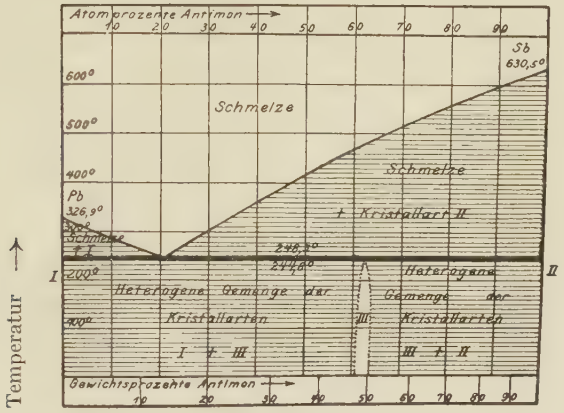


Fig. 38

Konstitutionsdiagramm
der Blei-Antimon-Legierungen
nach Guertler[133])

[132]) Ausführliches über die Konstitution der Pb-Sb-Legierungen findet sich bei *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 792—798, und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, II. Teil, S. 104—105.

[133]) L. c.

Sämtliche Kurven der Pb-Sb-Legierungen lassen sich, mehr noch als die Pb-Sn-Reihe, auf die einfache Kurve Fig. 7, Seite 26, zurückführen: Bleipotential bis kurz vor der vollständigen Abwesenheit des Bleis. Auch die von *Laurie* und *Puschin*[134]) aufgenommenen Kurven weisen ein ähnliches Bild auf, doch ist bei diesen der Beginn des Potentialsprungs schon bei ca. 88 A.-% Pb, während er bei einigen meiner Versuche erst bei ca. 97 At.-% liegt.

Das frühere Eintreten des Potentialabfalls dürfte aber mit den jeweiligen Versuchsbedingungen zu erklären sein, wie dies auch den meinigen Versuchen mit Belastung zu entnehmen ist: *Der Beginn des Potentialabfalls ist abhängig von der Natur des Elektrolyten und vor allem von der Belastung* (vgl. S. 137 ff).

Vergleichen wir das Konstitutionsdiagramm mit den Messergebnissen und nehmen wir die eingangs erwähnte Theorie[135]) als richtig an, so finden wir keine Übereinstimmung. Denn nach dieser müsste bei ca. 50 At.-%, dem Gebiet der intermediären Kristallart III, ein Potentialabfall eintreten. Dass dies aber nicht geschieht, zeigen die verschiedenen Messungen. Auch die mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 erhaltene Kurve gibt nicht den geringsten Anhaltspunkt in dieser Richtung.

Es muss also nach den Resultaten *Laurie*'s und *Puschin*'s, wie nach den meinigen, entweder die Annahme der Kristallart III ein Fehlschluss, oder aber die erwähnte Theorie der Abhängigkeit der Potentialkurve unrichtig sein.

Der von *Laurie* und *Puschin*[136]) gefundene, schon bei 88 At.-% Pb beginnende Potentialabfall wurde auch versucht, mit einem Gebiet fester Lösungen zu deuten, doch lässt das Konstitutionsdiagramm eine solche Erklärung eigentlich nicht zu. Dass aber in diesem Konzentrationsbereich irgendein Vorgang eine Rolle spielen muss, zeigen verschiedene meiner Resultate: Fig. 29, 31, 32 und besonders 33 und 34. Eine grosse Annäherung an die Kurve von *Puschin*[137]) im Gebiet von 90—100 At.-% Sb geben die von mir mit H_2SO_4 ohne und mit Belastung aufgenommenen Kurven (Fig. 32 und 33).

Trotz alledem ist es jedenfalls am plausibelsten, der Potentialkurve der Pb-Sb-Legierungen prinzipiell die Form *Typus A*, Fig. 7, Seite 26, zuzuschreiben, schon allein aus dem Grunde, weil die von mir mit *indifferenten* Elektrolyten, also solchen, die nicht nur neutral sind, sondern auch weder das eine noch das andere Ion der Legierung enthalten, gefundenen Zahlen tatsächlich dieses Bild zeigen. Auch das mit 2-n NaOH erhaltene Kurvenbild ist mit den erstgenannten identisch. Die beobachteten Abweichungen von dieser prinzipiellen Form der Kurve, auch die mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 erzielten, sind unbedingt

---

[134]) Die Kurven von *Laurie* und *Puschin* sind bei *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 323, einander gegenübergestellt.

[135]) Vgl. S. 21 ff.

[136]) L. c.

[137]) L. c.

irgendwelchen *sekundären Einflüssen* zuzuschreiben, als da sind: Passivitätserscheinungen, lokale Vorgänge und bei Belastung Polarisation.

d) Zinn-Antimon-Legierungen.

1. Messungen mit 1-n KCl.

Zeigt schon das reine Sb merkwürdige Erscheinungen, so tun dies in erhöhtem Masse, wie bei der vorhergehenden Reihe bereits beobachtet, einige seiner Legierungen. Die mit der Kompensationsmethode gefundene Kurve weist bis 50 At.-% das Sn-Potential auf, hier beginnt ein Potentialabfall, der bei 80 At.-% Sb beendet ist und merkwürdigerweise bis auf einen wesentlich tieferen Punkt reicht, als dem Potentialwert des reinen Sb in 1-n KCl entspräche.

TABELLE 24.

Kette: $Sn_xSb|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	—0,223	—0,225	—0,222
90	10	—0,224	—0,226	—0,223
80	20	—0,224	—0,226	—0,222
70	30	—0,225	—0,228	—0,223
60	40	0,224	—0,226	—0,222
50	50	—0,223	—0,227	—0,220
40	60	—0,109	—0,125	—0,102
30	70	0,065	0,046	0,081
20	80	0,170	0,119	0,237
18	82	0,162	0,110	0,232
16	84	0,168	0,118	0,236
14	86	0,154	0,108	0,219
12	88	0,158	0,111	0,220
10	90	0,160	0,108	0,228
8	92	0,154	0,114	0,216
6	94	0,160	0,105	0,222
4	96	0,169	0,109	0,232
2	98	0,172	0,111	0,238
0	100	0	—0,017	0,010

TABELLE 25.

Kette: $Sn_xSb|1\text{-n } KCl|Br$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E. K. in Volt, 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	
100	0	1,26	1,27	1,25	
90	10	1,36	1,37	1,35	
80	20	1,35	1,36	1,35	
70	30	1,36	1,37	1,35	
60	40	1,35	1,36	1,34	
50	50	1,20	1,25	1,15	unkonstant
40	60	0,90	1,00	0,80	,,
30	70	0,78	0,79	0,77	,,
20	80	0 72			nach kurzer Belastung
18	82	0 72			sinkt die Spannung
16	84	0 70			,,
14	86	0,72			,,
12	88	0,74			,,
10	90	0,70			,,
8	92	0,68			,,
6	94	0,65			,,
4	96	0,62			,,
2	98	0,60			,,
1	99	0,55			,,
0	100	0,40	0,45	0,35	

Allem Anschein nach zeigt das reine Sb zwei Potentiale, ein aktiveres und ein passiveres. Bei Messung seines „Normal"-Potentials[138]) in 1-n $SbCl_3$ kommt aber nur das letztere, bei Bestimmung des Potentials in 1-n KCl hingegen das erstere zur Geltung. Nun wird wahrscheinlich das, vielleicht labile, aktivere Potential bei den Legierungen mit nur 20—0 At.-% Sn herabgedrückt gegen das passivere, d. h. die Kurve zeigt in diesem Gebiet ein Potential, das zwischen dem vorhergehenden (von 0—80 At.-% Sb) höheren und demjenigen des passiveren Sb liegt. Bei Erreichung von 0% Sn sollte eigentlich die Kurve auf den passiven Sb-Wert *fallen*. Da aber bei diesem Elektrolyten im reinen Zustand das höhere Potential zur Geltung kommt, so *steigt* eben die Kurve wider Erwarten an.

[138]) Vgl. S. 43.

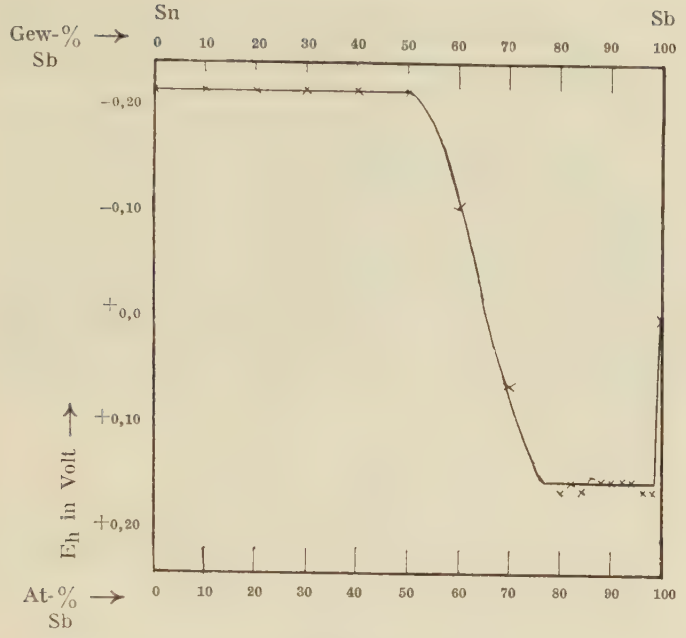


Fig. 39 (Tabelle 24)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

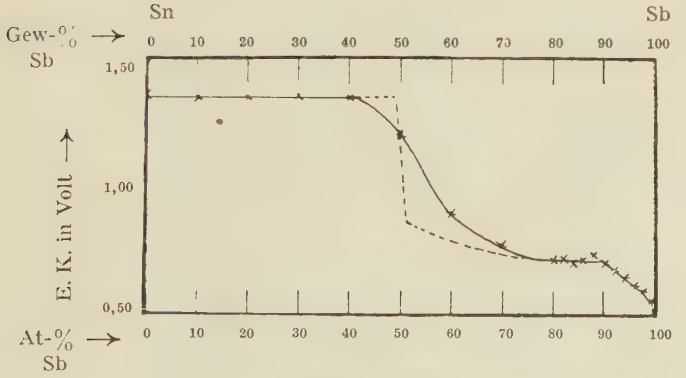


Fig. 40 (Tabelle 25)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

Mit Belastung wird das Bild etwas anders, doch ist der Potentialabfall bei 50 At.-% Sb ebenfalls deutlich. Dass das Bild gegen Ende anders wird, ist wiederum den starken Polarisations- und Passivitätserscheinungen des Sb zuzuschreiben.

Den Tabellen 24 und 25 ist auch zu entnehmen, dass die Werte von 50 At.-% Sb an in ziemlich weiten Grenzen auseinandergehen, was ebenfalls von diesen Erscheinungen herrühren dürfte.

Die punktierte Kurve wird unter 6. erläutert.

Reines Sn zeigt in KCl bei Belastung hie und da um 0,1 Volt variierende Werte, was sich hier besonders bemerkbar machte, indem einmal 1,26, ein anderes Mal 1,36 Volt gemessen wurde und die Legierungen anfangs immer die höhere Spannung zeigten. Anscheinend ist aber diese die von Beginn an, also von 100% Sn an massgebende, so dass die Kurve von 0 – 50 At.-% Sb als horizontal verlaufend angesehen werden kann.

2. Messungen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4.

TABELLE 26.

Kette: $Sn_xSb|^1/_{100}$-n $H_2SO_4|$ conc. $KCl_{Agar}|$ 1-n $KCl|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,227	−0,231	−0,223
90	10	−0,225	−0,230	−0,221
80	20	−0,226	−0,230	−0,222
70	30	−0,226	−0,231	−0,222
60	40	−0,224	−0,228	−0,220
50	50	−0,225	−0,230	−0,223
40	60	−0,108	−0,112	−0,104
30	70	0,145	0,140	0,150
20	80	0,196	0,190	0,200
18	82	0,192	0,188	0,196
16	84	0,195	0,191	0,199
14	86	0,196	0,193	0,200
12	88	0,195	0,192	0,199
10	90	0,193	0,188	0,197
8	92	0,198	0,191	0,205
6	94	0,225	0,218	0,228
4	96	0,226	0,221	0,234
2	98	0,225	0,220	0,229
0	100	0,231	0 218	0,239

TABELLE 27.

Kette: $Sn_x Sb | {}^1/_{100}$-n $H_2SO_4 | Br$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E. K. in Volt, 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	1,30	1,32	1,28
90	10	1,30	1,29	1,31
80	20	1,30	1,31	1,29
70	30	1,30	1,30	1,29
60	40	1,30	1,30	1,30
50	50	1,30	1,30	1,29
40	60	0,90	0,91	0,90
30	70	0,80	0,85	0,75
20	80	0,80	0,85	0,75
18	82	0,80	0,85	0,75
16	84	0,80	0,85	0,75
14	86	0,80	0,85	0,75
12	88	0,80	0,85	0,75
10	90	0,70	0,75	0,65
8	92	0,70	0,75	0,65
6	94			
4	96	fallende Werte		
2	98			
0	100	0,86	0,90	0,82

Ähnliche Bilder wie die obigen ergeben auch diese Messungen: der bei ca. 50 At.-% Sb beginnende Potentialsprung ist wiederum deutlich erkennbar, während auch hier gegen das Ende, bei ca. 90 At.-% Sb, Unsicherheit entsteht.

Bei Potentialbestimmungen mit Säuren machen sich die Passivitätserscheinungen stets besonders bemerkbar. Infolgedessen sind die Resultate, aufgenommen ohne Belastung, von 90—100 At.-% Sb unkonstant, mit Belastung in diesem Gebiet überhaupt nicht mehr realisierbar.

Die mit Belastung von 1 MA/cm² gemessenen Werte sind von 0—60 At.-% Sb noch einigermassen stabil, während sie von hier an ziemlich plötzlich unsicher werden, d. h. kurz nach Beginn der Messung, und mit zunehmender Sb-Konzentration rascher, fällt die Spannung, um schliesslich von 94—98 At.-% Sb vollständig unsicher zu werden. Erst reines Sb zeigt wiederum einen stabileren Wert. Hier liegt offenbar ein Analogon zu der mit 1-n KCl ohne Belastung gefundenen Kurve vor, also eine ausgesprochene Passivitätserscheinung. Eine höhere Belastung als 1 MA/cm² ist bei diesen Messungen nicht möglich.

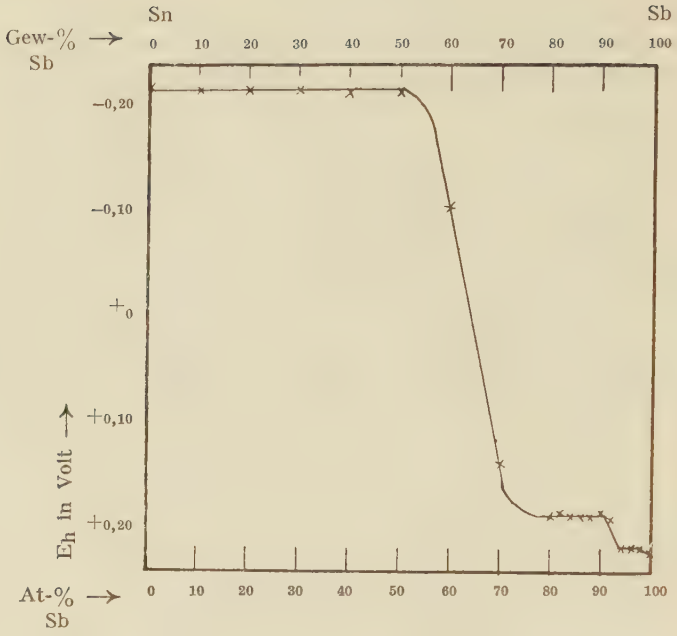


Fig. 41 (Tabelle 26)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
Ohne Belastung

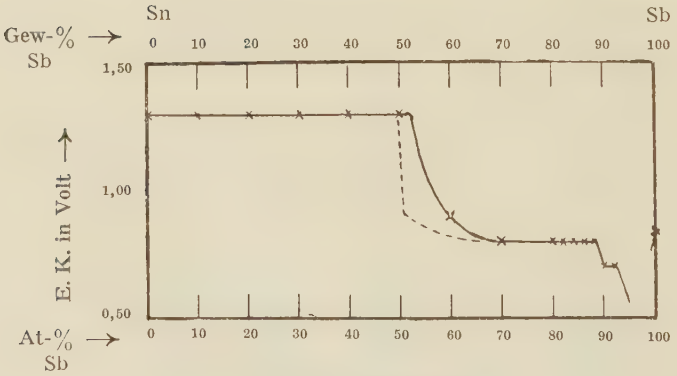


Fig. 42 (Tabelle 27)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

3. Messungen mit $^1/_{10}$-n NaOH.

4. Messungen mit 2-n NaOH.

TABELLE 28.

Kette: $Sn_xSb|^1/_{10}$-n NaOH|conc. $KCl_{Agar}|$1-n KCl|$Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,813	−0,820	−0,806
90	10	−0,810	−0,819	−0,804
80	20	−0,812	−0,814	−0,809
70	30	−0,813	−0,817	−0,808
60	40	−0,812	−0,814	−0,806
50	50	−0,068	−0,619	−0,599
40	60	−0,447	−0,454	0,441
30	70	−0,400	−0,410	−0,392
20	80	0,434	0,439	−0,430
18	82	−0,435	−0,431	0,439
16	84	−0,434	−0,436	0,432
14	86	−0,434	−0,438	0,430
12	88	−0,431	−0,436	0,428
10	90	−0,433	−0,436	−0,430
8	92	−0,434	−0,437	0,432
6	94	−0,431	−0,435	0,427
4	96	−0,434	−0,437	−0,430
2	98	−0,418	−0,425	0,410
0	100	−0,319	−0,332	0,308

TABELLE 29.

Kette: $Sn_xSb|^1/_{10}$-n NaOH|Br

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E. K. in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	1,70	1,71	1,69
90	10	1,70	1,71	1,69 α
80	20	1,70	1,71	1,69 α
70	30	1,70	1,71	1,69 α
60	40	1,70	1,71	1,69 α
50	50	1,50	1,53	1,46 α
40	60	1,30	1,32	1,28 β
30	70	1,30	1,32	1,28
20	80	1,28	1,30	1,25
18	82	1,28	1,34	1,24
16	84	1,28	1,30	1,26
14	86	1,28	1,30	1,25
12	88	1,28	1,30	1,25
10	90	1,38	1,30	1,25
8	92	1,36	1,38	1,32
6	94	1,36	1,38	1,33
4	96	1,36	1,38	1,30
2	98	1,36	1,38	1,30
1	99	1,36	1,38	1,30
0	100	1,33	1,38	1,28

α) Kurz nach Beginn der Messung fällt die Spannung plötzlich auf den weiter unten beobachteten Wert von 1,30 Volt.

β) Von hier an fallen die Werte nach kurzer Zeit ohne Abstufung ziemlich rasch gegen Null. Die Zahlen bedeuten die beobachteten Anfangswerte.

TABELLE 30.

Kette: $Sn_xSb|2\text{-n NaOH}|\text{conc. KCl}_{Agar}|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Sn	Gew-% Sb	E_h in Volt					
		nicht amalgamiert			amalgamiert		
		Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,877	−0,883	−0,870	−0,896	−0,902	−0,889
90	10	−0,872	−0,878	−0,868	−0,892	−0,900	−0,887
80	20	−0,875	−0,882	−0,870	−0,892	−0,900	−0,886
70	30	−0,874	−0,883	−0,868	−0,895	−0,901	−0,888
60	40	−0,877	−0,884	−0,871	−0,894	−0,899	−0,888
50	50	−0,858	−0,866	−0,852	−0,851	−0,860	−0,841
40	60	−0,789	−0,800	−0,780	−0,799	−0,808	−0,791
30	70	−0,592	−0,598	−0,586	−0,703	−0,708	−0,698
20	80	−0,581	−0,588	−0,577	−0,704	−0,713	−0,692
18	82	−0,562	−0,567	−0,558	−0,700	−0,711	−0,690
16	84	0,564	−0,573	−0,555	−0,705	−0,717	−0,694
14	86	0,560	−0,567	−0,552	−0,703	−0,710	0,696
12	88	−0,561	−0,567	−0,556	−0,705	−0,715	0,699
10	90	0,522	−0,529	−0,516	−0,701	−0,709	0,693
8	92	−0,520	−0,525	−0,515	−0,698	−0,707	−0,691
6	94	−0,520	−0,529	−0,513	−0,701	−0,707	−0,695
4	96	−0,522	−0,527	−0,516	−0,632	−0,639	−0,626
2	98	−0,518	−0,524	−0,511			
0	100	−0,507	−0,514	−0,501			

Mit $^1/_{10}$-n NaOH ergibt sich das typischste Kurvenbild dieser Legierungen (Fig. 43); wieder ist der Potentialsprung bei 50 At.-% beider Metalle sehr deutlich. Auch das Ende der Kurve (90—100 At.-% Sb), mit $^1/_{10}$-n NaOH ohne Belastung aufgenommen, scheint typisch zu sein.

Bei Belastung machen sich wiederum die Passivitäts- und Polarisationserscheinungen bemerkbar. Messungen mit $^1/_{10}$-n NaOH und einer Belastung von ca. 1 MA/cm² zeigen im Gebiet von 10—50 At.-% Sb meist die in der Tabelle 29 angegebene Spannung nur im ersten Moment, kurz nach Beginn der Messung fällt diese auf den von 60 At.-% Sb an beobachteten Anfangswert von 1,30 Volt, woselbst sie dann einige Zeit stabil bleibt. Von 60 At.-% Sb an wird im ersten Moment nur noch 1,30 Volt gemessen; einige Sekunden behauptet

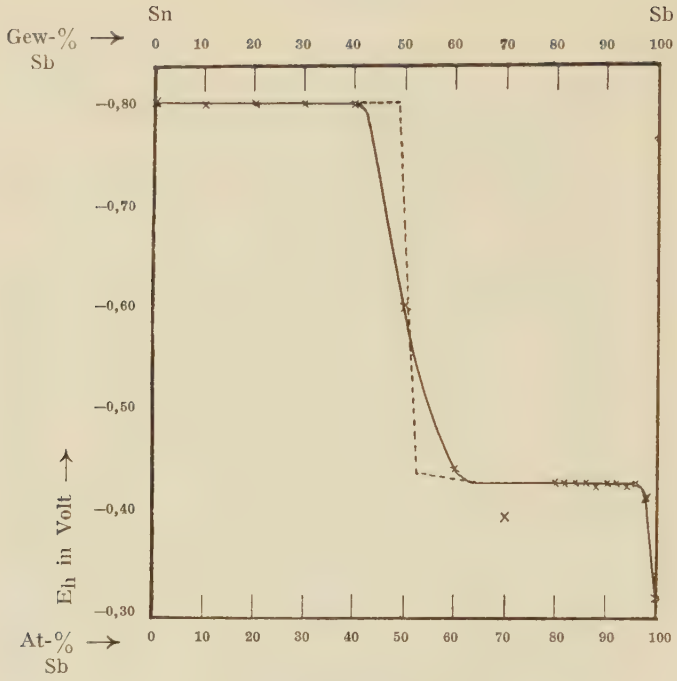


Fig. 43 (Tabelle 28)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Ohne Belastung

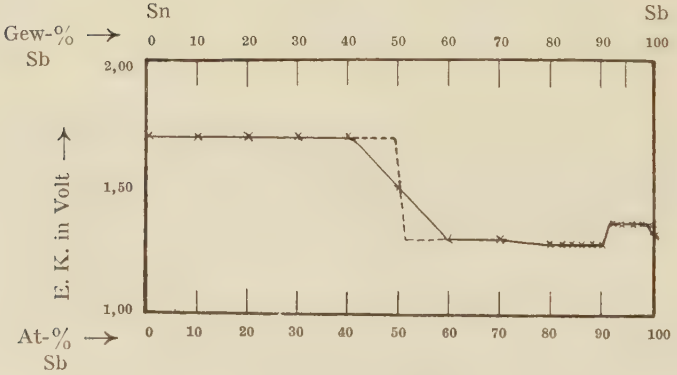


Fig. 44 (Tabelle 29)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Belastung : ca. 1 MA/cm²
(gegen Brom)

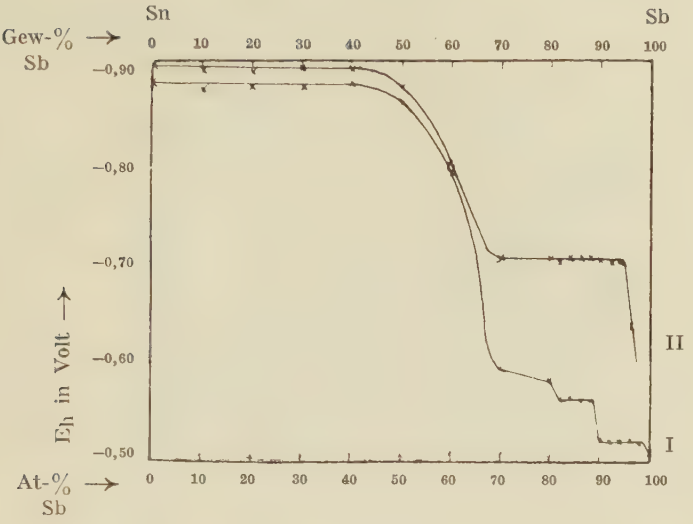


Fig. 45 (Tabelle 30)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt ; 2-n NaOH
Ohne Belastung
I : nicht amalgamiert
II : amalgamiert

sich diese Spannung, fällt aber darauf asymptotisch gegen 0. Das Fallen setzt um so bälder ein, je grösser die Sb-Konzentration in der Legierung ist. Erst gegen 100% Sb macht sich wieder eine Unstetigkeit in dieser Beziehung bemerkbar, wahrscheinlich aus demselben Grund wie bei den oben besprochenen Fällen.

Die mit 2-n NaOH aufgenommenen Kurven zeigen ebenfalls den Potentialsprung, sowie auch die Inkonstanz von ca. 90—100 At.-% Sb (Fig. 45 I und 46 I und III). Besonders die Kurve I in Fig. 45 ergibt von 80—100 At.-% Sb ein unstetes Bild, welches gewiss lokalen Vorgängen, hervorgerufen durch den starken Elektrolyten, zuzuschreiben ist. Der starke Elektrolyt bringt es auch mit sich, dass die mit Belastung gemessenen Spannungen im allgemeinen stabiler sind und dass mit amalgamierten Elektroden auch eine höhere Belastung möglich wird.

TABELLE 31.

Kette: $Sn_xSb|2\text{-n NaOH}|Br$

Gew.-% Sn	Gew.-% Sb	E. K. in Volt: nicht amalgamiert 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	amalgamiert 1 MA/ 25MA/cm² Mittel	Mittel	
100	0	1,71	1,72	1,70	1,72	1,50	unsicher
90	10	1,71	1,72	1,70	1,72	1,50	,,
80	20	1,72	1,72	1,71	1,72	1,50	,,
70	30	1,72	1,72	1,71	1,72	1,50	,,
60	40	1,71	1,71	1,70	1,72	1,50	,,
50	50	1,68	1,70	1,65	1,72	1,50	fester
40	60	1,45	1,46	1,44	1,72	1,10	,,
30	70	1,44	1,45	1,43	1,45	1,10	zieml.konst.
20	80	1,42	1,43	1,41	1,45	1,10	,,
18	82	1,41	1,42	1,41	1,45	1,10	,,
16	84	1,41	1,42	1,41	1,45	1,10	,,
14	86	1,41	1,42	1,40	1,45	1,10	,,
12	88	1,41	1,42	1,40	1,45	1,05	,,
10	90	1,41	1,41	1,41	1,45	1,05	,,
8	92	1,39	1,42	1,36	1,45	1,05	,,
6	94	1,38	1,40	1,36	1,45	1,05	,,
4	96	1,38	1,40	1,35	1,45	1,05	,,
2	98	1,38	1,40	1,36	1,45	1,05	,,
1	99	1,39	1,40	1,37	1,45	1,05	,,
0	100	1,40	1,41	1,38	1,45	1,20	,,

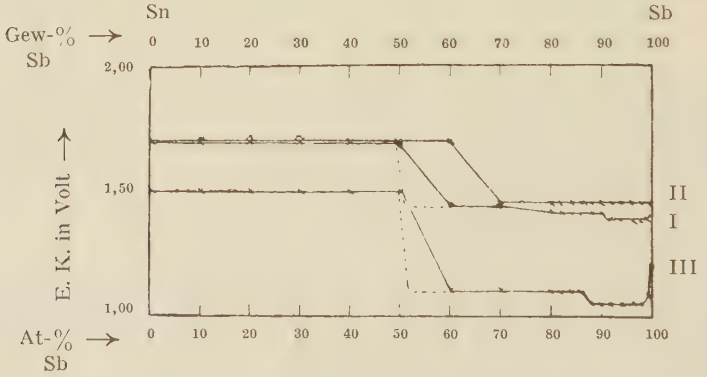


Fig. 46 (Tabelle 31)

Sn-Sb-Legierung; Elektrolyt : 2-n NaOH
I : nicht amalgamiert; Belastung ca. 1 MA/cm²
II : amalgamiert; Belastung ca. 1 MA/cm²
III : ,, ,, ,, 25 MA/cm²
(gegen Brom)

5. Allgemeines von den Zinn-Antimon-Legierungen und deren Potentiale[139]).

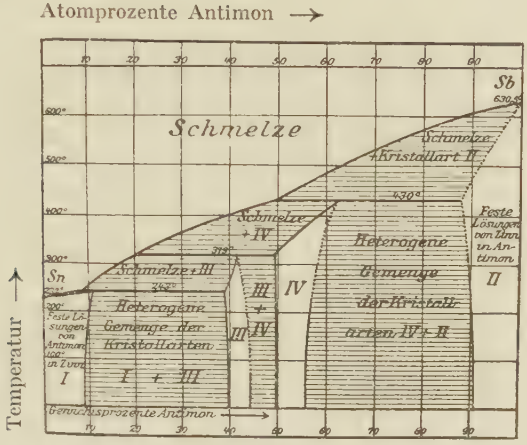


Fig. 47

Konstitutionsdiagramm
der Zinn-Antimon-Legierungen
nach Guertler[140])

Die Konstitution der Sn-Sb-Legierungen weist nach *Guertler*[141]) vier Kristallarten auf, es bestehen also *drei verschiedene Gebiete heterogener Gemenge*, und zwar erstens: Gemenge der Kristallarten I und III, zweitens: III und IV und drittens: IV und II, je voneinander getrennt durch die Gebiete *homogener Mischkristalle* III und IV. Von 0—8 At.-% Sb soll ein *Gebiet fester Lösungen* von Antimon in Zinn und von 91—100 At.-% ein solches von Zinn in Antimon vorhanden sein. Die Kristallart IV schliesslich wird dem Auftreten einer äquimolekularen Verbindung der Komponenten zugeschrieben.

Nach *Bornemann*[142]) sieht das Diagramm etwas anders aus. Es umfasst ebenfalls zu Anfang und zu Ende bis gegen 10 At.-% ausgedehnte Gebiete gesättigter Mischkristalle, jedoch durchgeht die Legierungsreihe im kalten Zustand nur drei Kristallarten, welche also

---

[139]) Ausführliches über die Konstitution der Sn-Sb-Legierungen findet sich bei *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 802—813, und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, II. Teil, S. 92—94.

[140]) *Guertler* l. c. S. 803 entnommen.

[141]) L. c.

[142]) L. c.

zwei Gebiete heterogener Gemenge bilden, getrennt durch ein kleines Gebiet homogener Kristalle. Das letztere liegt an derselben Stelle wie das homogene Gebiet in Fig. 47 (nach Guertler), also beginnend bei 49,8 At.-% Sb. Von einer Verbindung, welcher dieses Gebiet entsprechen könnte, ist dort nicht die Rede.

Die Potentialkurve dieser Legierungsreihe wurde von *Laurie*[143]) und *Puschin*[144]) aufgenommen; ihre Resultate stimmen indessen nicht miteinander überein, während die von *Puschin* mit verschiedenen Elektrolyten aufgenommenen Kurven unter sich analog verlaufen[145]). Diese zeigen von 0 bis ca. 50 At.-% Sb ein horizontales Stück, also stets das Bleipotential, bei 50 At.-% Sb folgt ein steiler Potentialabfall, dem sich ein zweiter horizontaler Teil anschliesst, worauf erst gegen 100% Sb die Kurve nach dem Potentialwert des reinen Sb fällt.

Ein Überblick lässt erkennen, dass auch meine Resultate dieses Bild ergeben. An einigen Stellen ist dies, wahrscheinlich der weiter unten zu besprechenden Umstände wegen, allerdings nicht so ausgeprägt der Fall. Auch kommt bei meinen Resultaten der steile Abfall nicht überall so offensichtlich zur Geltung, aus dem Grund, weil nicht genügend einzelne Messungen vorliegen. Dort, wo aber nach meinen Resultaten ein steiler Potentialabfall ohne weiteres denkbar ist, habe ich die Kurve punktiert in diesem Sinn eingezeichnet. Ich habe jedoch darauf verzichtet, auch hier eine detaillierte Reihe aufzunehmen, eben gerade weil dies in ausführlicher Weise von *Puschin*[146]) bereits getan wurde, weil darum wohl nichts Neues mehr zu finden gewesen wäre und weil es mir nur auf das *prinzipielle Resultat* ankam, welches meine Messungen auch vollauf ergeben. Das Gebiet von 80—100 At.-% Sb schien hingegen noch interessant und wurde deswegen von 2 zu 2 Gew.-% aufgenommen.

Nach den Messungen von *Puschin* wie nach den meinigen entspricht also die Kurve dem prinzipiellen Fall *Typus B*, Fig. 8, Seite 26, d. h. es wird zuerst konstant das Zinnpotential gemessen, bei ca. 50 At.-% Sb tritt ein Sprung ein, nach welchem ein weiterer horizontaler Teil folgt, während erst kurz vor völliger Abwesenheit des Sn die Kurve dem Sb-Potential zustrebt.

Nach der nun schon oft erwähnten Theorie[147]) der Abhängigkeit der Potentialkurve einer Legierung von der Konstitution derselben sind diese Resultate nur in beschränktem Masse erklärlich. Der steile Potentialabfall bei ca. 50 At.-% Sb scheint also wirklich dem Auftreten der Verbindung SnSb zu entsprechen, hingegen fehlen jegliche Anzeichen für die Gebiete fester Lösungen zu Beginn und zu Ende

---

[143]) L. c.

[144]) L. c.

[145]) Die Kurven von *Laurie* und *Puschin* sind bei *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 350, einander gegenübergestellt.

[146]) L. c.

[147]) Vgl. S. 21 ff.

des Konzentrationsbereiches oder für das Auftreten der homogenen Mischkristalle III.

Es muss also auch in diesem Fall entweder die Theorie unrichtig oder die Auffassung über die Konstitution der Legierungsreihe falsch sein.

Die bei einigen der von mir aufgenommenen Kurven beobachteten Unregelmässigkeiten im Gebiet von 80—100 At.-% Sb sind wiederum *Einflüssen sekundärer Art*, bei Belastung insbesondere der Polarisation zuzuschreiben. Es ist ferner ziemlich deutlich zu ersehen, dass durch Amalgamation diese sekundären Einflüsse mehr oder weniger behoben werden, während die primären bestehen bleiben.

e) Aluminium-Zinn-Legierungen.

Viel komplizierter als die vorstehenden Beispiele sind die Messungen an Aluminiumlegierungen, eben darum, weil die Passivitätserscheinungen beim Aluminium eine ganz besondere Rolle spielen und weil das Aluminium in mancher Beziehung einzigartig dasteht.

Bei Messungen am Aluminium und seinen Legierungen ist es unerlässlich, neben den reinen Elektroden auch *amalgamierte Elektroden* zu verwenden. Im amalgamierten Aluminium liegt anscheinend das wahre Aluminium-Potential vor[148]). Das Potential des amalgamierten Zinns können wir praktisch ebenfalls als das reine Zinnpotential bezeichnen, folglich müssen wir bei Messung der amalgamierten Legierungsreihe das sicherste Resultat erwarten. Denn das Quecksilber selbst hat — ausser dem indirekten Einfluss der Aktivierung — *direkt* keine Einwirkung auf das Potential, da einerseits *sein* Potential ja bedeutend niedriger ist, also in seinen Legierungen, resp. Amalgamen mit Zinn oder Aluminium nicht hervortritt, da andererseits aber beim blossen äusserlichen Amalgamieren niemals eine Verbindung mit Aluminium oder Zinn, sondern lediglich eine physikalische Legierung entsteht.

Die Messungen an Aluminium-Zinn-Legierungen zerfallen also immer in: amalgamierte und nicht amalgamierte Elektroden. Bei den ersteren muss dann überdies noch die Einteilung oder wenigstens die Erwähnung gemacht werden, ob es sich um Messungen sofort nach dem Giessen der Elektrode oder solche nach 24 Stunden handelt.

Eine Nebeneinanderstellung der beiden letztgenannten Fälle wurde bei der vorliegenden Arbeit beim Messen mit 1-n KCl-Lösung gemacht, für die übrigen Elektrolyte wurden stets die bereits mehrere Tage gelagerten Elektroden verwendet. Ein immer wiederholtes Giessen jeder einzelnen Mischung (und es sind deren 20) würde die Arbeit zu sehr komplizieren; trotzdem wäre es gewiss von Interesse, diese Vorgänge einmal im speziellen zu behandeln.

---

[148]) Vgl. Teil II, S. 165 ff. und I 142.

1. Messungen mit 1-n KCl.

TABELLE 32.

Kette: $Al_xSn|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew.-% Al	Gew.-% Sn	E_h in Volt: sofort nach dem Giessen Mittel	sofort nach dem Giessen Maxim.	sofort nach dem Giessen Minim.	nach 24 Stunden Mittel	nach 24 Stunden Maxim.	nach 24 Stunden Minim.	amalgamiert Mittel	amalgamiert Maxim.	amalgamiert Minim.
100	0	−1,007	−1,103	−0,912	−0,521	−0,557	−0,500	−1,328	−1,335	−1,320
90	10	−1,131	−1,139	−1,115	−1,162	−1,209	−1,108	−1,330	−1,339	−1,323
80	20	−1,165	−1,206	−1,122	−1,131	−1,147	−1,107	−1,327	−1,333	−1,320
70	30	−1,158	−1,171	−1,149	−1,163	−1,200	−1,106	−1,327	−1,337	−1,318
60	40	−1,156	−1,202	−1,009	−1,157	−1,203	−1,045	−1,328	−1,332	−1,324
50	50	−1,128	−1,149	−1,104	−1,121	−1,196	−0,907	−1,331	−1,339	−1,324
40	60	−1,117	−1,144	−1,096	−1,176	−1,258	−1,033	−1,331	−1,339	−1,322
30	70	−1,111	−1,131	−1,120	−1,119	−1,202	−0,796	−1,328	−1,336	−1,320
20	80	−1,089	−1,107	−1,063	−1,063	−1,089	−1,028	−1,330	−1,339	−1,319
18	82	−1,097	−1,120	−1,068	−0,951	−1,046	−0,730	−1,328	−1,332	−1,326
16	84	−1,100	−1,129	−1,080	−0,824	−1,023	−0,711	−1,329	−1,334	−1,323
14	86	−1,101	−1,107	−1,100	−0,825	−1,084	−0,720	−1,328	−1,337	−1,320
12	88	−1,094	−1,108	−1,172	−0,734	−0,741	−0,705	−1,334	−1,339	−1,328
10	90	−1,096	−1,134	−1,055	−0,690	−0,706	−0,685	−1,329	−1,336	−1,322
8	92	−1,088	−1,102	−1,041	−0,657	−0,702	−0,599	−1,246	−1,251	−1,240
6	94	−1,083	−1,100	−1,069	−0,542	−0,713	−0,467	−0,701	−0,708	−0,695
4	96	−1,089	−1,107	−1,072	−0,480	−0,503	−0,459	−0,703	−0,708	−0,697
2	98	−1,016	−1,049	−0,988	−0,458	−0,487	−0,453	−0,702	−0,705	−0,697
1	99	−0,725	−0,754	−0,702	−0,344	−0,371	−0,299	−0,676	−0,682	−0,670
0,5	99,5	−0,410	−0,434	−0,401	−0,317	−0,378	−0,326	−0,600	−0,604	−0,597
0	100	−0,235	−0,239	−0,230	−0,223	−0,225	−0,222	−0,263	−0,267	−0,260

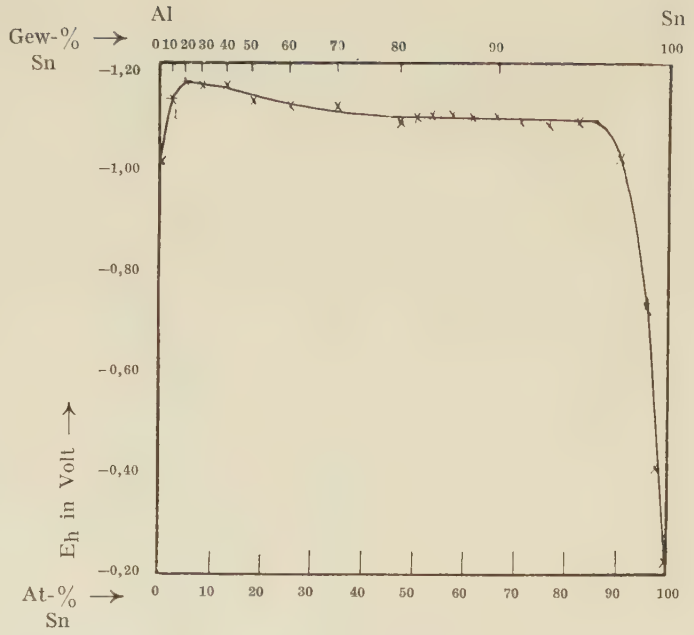


Fig. 48 (Tabelle 32)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung, sofort nach dem Giessen gemessen,
nicht amalgamiert

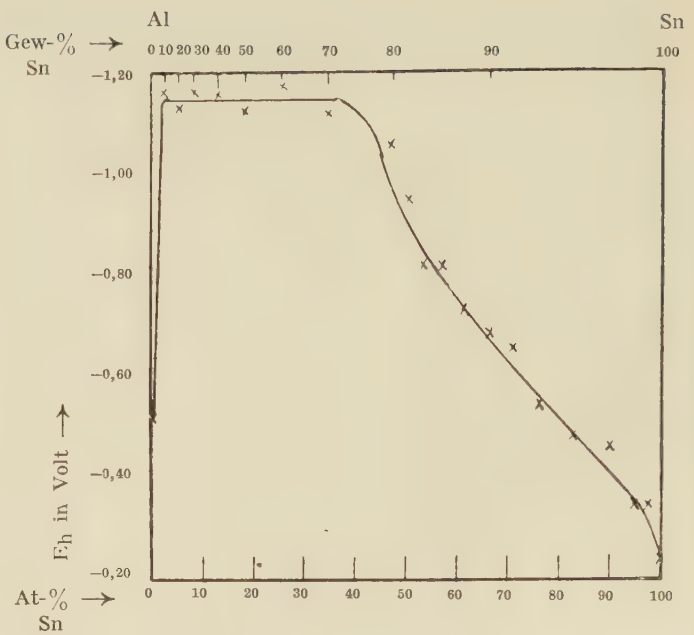


Fig. 49 (Tabelle 32)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung, nach 24 Stunden gemessen,
nicht amalgamiert

TABELLE 33.

Kette: $Al_xSn|1\text{-n KCl}|Br$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E. K. in Volt								
		nicht amalgamiert						amalgamiert		
		1 MA/cm²			25 MA/cm²			1 MA/cm²	50 MA/cm²	
		Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel	Mittel	
100	0	1,63	1,65	1,61	1,26	1,28	1,25	2,30		1,42
90	10	2,05	2,12	2,00	1,35	1,41	1,30	2,32		1,42
80	20	2,14	2,18	2,10	1,60	1,85	1,54	2,30		1,41
70	30	2,07	2,17	1,96	1,40	1,46	1,32	2,30		1,42
60	40	2,03	2,08	1,95	1,37	1,43	1,35	2,29		1,40
50	50	1,95	1,99	1,86	1,36	1,40	1,34	2,31		1,40
40	60	2,04	2,06	2,02	1,34	1,36	1,32	2,30		1,41
30	70	1,90	1,96	1,85	0,99	1,15	0,94	2,31		1,40
20	80	1,91	2,03	1,85	0,90	1,02	0,76	2,30		1,40
18	82	1,78	1,90	1,66	0,92	1,00	0,90	2,30		1,39
16	84	1,70	1,80	1,58	0,96	1,06	0,90	2,32		1,40
14	86	1,70	1,85	1,54	0,82	0,83	0,81	2,32		1,42
12	88	1,55	1,60	1,50	0,82	0,83	0,82	2,30		1,38
10	90	1,65	1,80	1,53	0,85	0,90	0,80	2,30		0,82
8	92	1,43	1,45	1,42	0,96	0,96	0,96	2,30		0,80
6	94	1,43	1,47	1,38	0,95	0,96	0,94	2,26		0,80
4	96	1,34	1,36	1,30	0,93	0,96	0,91	2,00		0,80
2	98	1,34	1,39	1,29	0,94	0,96	0,92	2,00		0,80
1	99	1,26	1,26	1,25	0,92	0,94	0,90	1,37		0,78
0,5	99,5	1,23	1,25	1,22	0,92	0,93	0,92	1,27		0,80
0	100	1,26	1,27	1,25	0,83	0,86	0,80	1,34		0,60

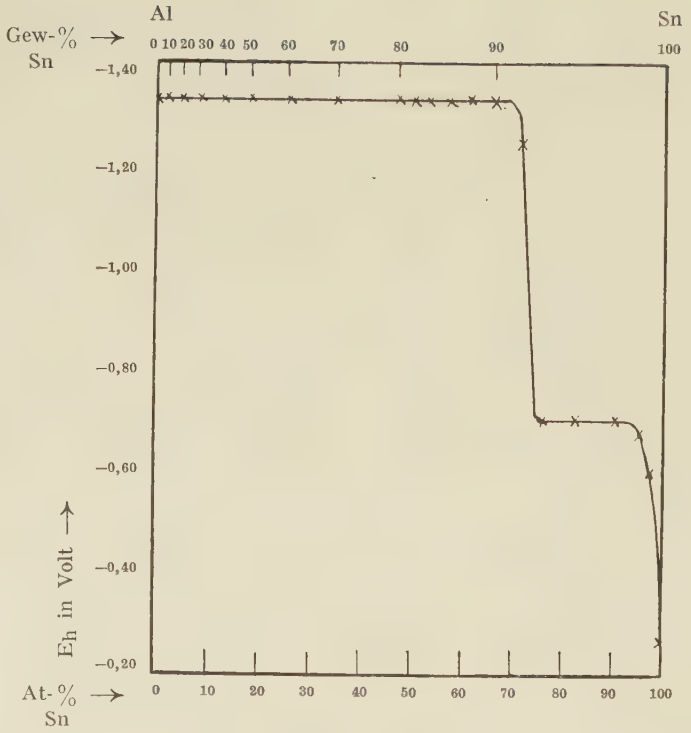


Fig. 50 (Tabelle 32)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung; amalgamiert

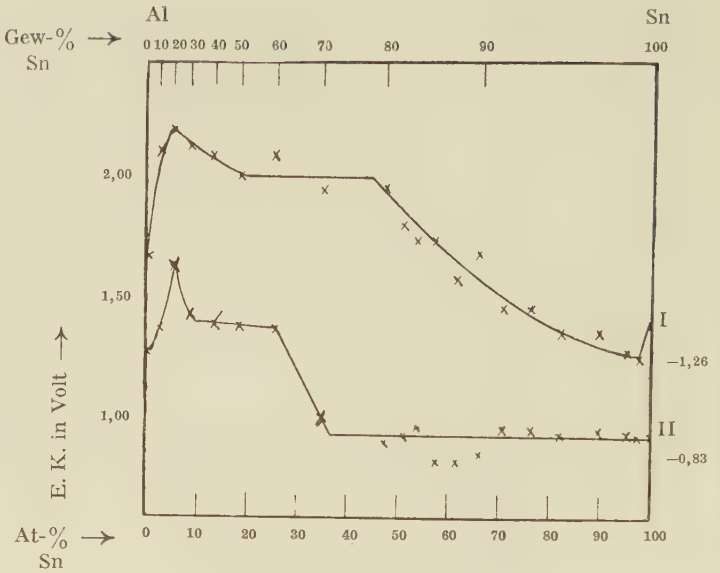


Fig. 51 (Tabelle 33)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl (gegen Brom)
nicht amalgamiert
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²

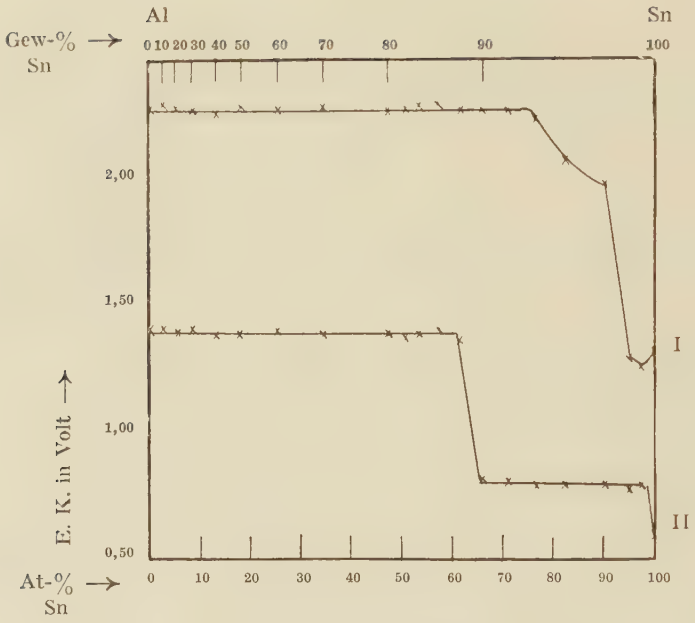


Fig. 52 (Tabelle 33)

wie Fig. 51, jedoch **amalgamiert**
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II ,, 50 MA/cm²

Der Unterschied der ohne und mit Amalgamation erhaltenen Kurven ist augenfällig. Besonders interessant ist aber der Unterschied der Kurven der sofort nach dem Giessen und nach 24 Stunden gemessenen Werte (Fig. 48 und 49). Bei diesen ist, gleich wie bei sämtlichen Messungen ohne Amalgamation, zuerst ein starker Anstieg zu beobachten, beim gelagerten Metall aber in ganz bedeutend grösserem Mass als beim frisch gegossenen. Weiter ist zu sehen, dass die Messungen im allgemeinen mit frisch gegossenem Material definierter ausfallen als mit gelagertem.

Sofort nach dem Giessen gemessen, zeigen die Elektroden bis ca. 90 At.-% Sn alle mehr oder weniger dasselbe Potential, bei 90 At.-% Sn tritt dann ein steiler Abfall ein, der mit Erreichung von 100% Sn beim Sn-Potential endet. Nach 24 Stunden hingegen weisen nur die Mischungen bis ca. 40 At.-% Sn einigermassen dasselbe Potential auf, von hier an nehmen die Werte mehr oder weniger stetig ab bis zur Erlangung des Sn-Potentials bei 100% Sn. Dieser interessante Unterschied lässt sich wohl am besten mit der Passivität erklären.

Gleichgültig, *welchen Wesens* die Passivität ist[149]), lässt sie sich jedenfalls am Aluminium und seinen Legierungen beobachten. Reines Aluminium ergibt nach 24 Stunden ein bedeutend niedrigeres Potential als sofort nach dem Giessen, ein Zeichen dafür, dass zur Einstellung der Passivität eine gewisse Zeit verläuft. In vielen Fällen ist nach sechs Stunden der Tiefpunkt noch nicht erreicht.

Der bei 0—10 At.-% Sn zu beobachtende Potentialanstieg zeigt deutlich, dass durch die Mischung des Al mit Sn die Passivität des ersteren bis zu einem gewissen Grade behoben wird. Diese Behebung hält bis zu ca. 40 At.-% Sn auch nach Lagerung an, während sie von 40 At.-% Sn an nur noch sofort nach dem Giessen zu beobachten ist und nach Lagerung mit zunehmender Sn-Konzentration der Passivität wieder mehr und mehr Platz macht, so dass schliesslich bei 80—90 At.-% Sn wieder ein ganz erheblicher Unterschied zwischen dem sofort nach dem Giessen und dem nach 24 Stunden gemessenen Wert liegt (weiteres über dieses Verhalten im Kapitel: Theoretische Deutung der Resultate).

Die mit Belastung aufgenommenen Kurven zeigen ebenfalls den der Passivität entgegenwirkenden Einfluss zu Beginn, der aber auch je nach Belastung mehr und mehr von der Passivität wieder verdrängt wird.

Anders fallen die Kurven mit amalgamierten Elektroden aus. Hier wird die Passivität anscheinend ganz behoben. Ohne Belastung und ebenso mit stärkerer Belastung wird bis zu ca. 70 At.-% Sn stets das, wahrscheinlich wahre, Aluminium-Potential gemessen, hier tritt ein Sprung ein, gefolgt von einem zweiten horizontalen Gebiet, an das sich zuletzt ein steiler Abfall nach dem Sn-Potential anschliesst.

[149]) Auf des Wesen der Passivität werde ich im Kapitel „Theoretische Deutung der Resultate" eingehen.

Bei schwacher Belastung sieht die Form von 70—100 At.-% Sn etwas anders aus, wahrscheinlich treten in diesem Gebiet Passivität und Polarisation in anderer Kombination auf als bei den vorerwähnten Messungen.

Die prinzipielle Form dieser Kurven soll erst nach Aufführung der übrigen Resultate der Al-Sn-Reihe diskutiert werden.

2. Messungen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4.

Die nicht amalgamierten Elektroden geben ohne und mit Belastung (Fig. 53 I und 54 I und II) zu Beginn, von ca. 0—30 At.-% Sn, den starken Anstieg mit ziemlich rasch folgendem Abstieg. Das weist wiederum darauf hin, dass die Passivität des Aluminiums durch die Legierung mit Zinn bis zu einem gewissen Grad beseitigt wird. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis muss diese Beseitigung ein Optimum haben, nachher nimmt die Passivität wieder überhand, und zwar hier — wie im allgemeinen bei Messungen mit sauren Elektrolyten — in sehr starkem Masse.

Aus Tabelle 3 (Seite 43) ist zu ersehen, dass das Potential des nicht amalgamierten Al, gemessen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 —0,416 Volt (bezogen auf H = —0), also verhältnismässig sehr niedrig ist. Sn weist den nicht beträchtlich tieferen Wert von – 0,227 Volt auf. Besonders interessant ist aus diesem Grund der bei Mischung der beiden Metalle zu beobachtende Potentialanstieg, der bei ca. 8 At.-% Sn mit —0,652 Volt seinen Höhepunkt hat; darum dürfte aber auch der darauffolgende rasche Abstieg der Kurve erklärlich sein (Fig. 53 I). Mit der Belastung von 1 MA/cm² (Fig. 54 I) scheint von einer Konzentration von ca. 70 At.-% Sn an das Al-Potential gänzlich zu verschwinden; die Passivitätserscheinungen des Al werden bei dieser Belastung so gross sein, dass die Konzentration des Al nicht mehr genügt, um ein höheres Potential als dasjenige des Sn zu erzielen.

Anders verlaufen die mit amalgamierten Elektroden aufgenommenen Kurven. Ohne Belastung (Fig. 53 II) scheint das Optimum bei ca. 10 At.-% Sn noch eine Rolle zu spielen, bei Messung unter Belastung ist hingegen nichts mehr davon zu beobachten (Fig. 55). Dagegen zeigt sich bei den letzteren von ca. 70 At.-% Sn an typisch ein starker Abstieg, der bei den ersteren fehlt.

TABELLE 34.

Kette: $Al_x Sn | {}^1/_{100}$-n H_2SO_4 | conc. KCl_{Agar} | 1-n KCl | Hg_2Cl_2 | Hg

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E_h in Volt			
		nicht amalgamiert			amalg.
		Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel
100	0	−0,416	−0,419	−0,410	−1,103
90	10	−0,452	−0,462	−0,441	−1,100
80	20	−0,648	−0,669	−0,617	−1,108
70	30	−0,652	−0,694	−0,618	−1,102
60	40	−0,538	−0,540	−0,535	−1,104
50	50	−0,503	−0,521	−0,486	−1,109
40	60	−0,312	−0,377	−0,290	−1,005
30	70	−0,265	−0,271	−0,263	−1,009
20	80	−0,258	−0,267	−0,250	−1,002
18	82	−0,259	−0,272	−0,248	−1,008
16	84	−0,263	−0,286	−0,250	−1,002
14	86	−0,267	−0,290	−0,251	−1,010
12	88	−0,263	−0,279	−0,251	−1,003
10	90	−0,260	−0,270	−0,250	−1,003
8	92	−0,251	−0,273	−0,242	−1,007
6	94	−0,254	−0,261	−0,248	−1,008
4	96	−0,254	−0,262	−0,246	−1,004
2	98	−0,253	−0,260	−0,249	−1,005
1	99	−0,250	−0,259	−0,247	−1,001
0,5	99,5	−0,248	−0,253	−0,239	−0,822
0	100	−0,227	−0,231	−0,223	−0,245

TABELLE 35.

Kette: $Al_x Sn | {}^1/_{100}\text{-n } H_2SO_4 | Br$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E. K. in Volt: nicht amalgamiert 1 MA/cm² Mittel	Max.	Min.	nicht amalgamiert 25 MA/cm² Mittel	amalgamiert 1- Mittel	amalgamiert 25- Mittel	amalgamiert 50 MA/cm² Mittel
100	0	1,49	1,54	1,46	0,03	2,20	1,20	0,70
90	10	1,52	1,54	1,48	0,83	2,18	1,20	0,72
80	20	1,58	1,60	1,56	0,75	2,22	1,23	0,70
70	30	1,62	1,69	1,55	0,64	2,20	1,21	0,71
60	40	1,51	1,56	1,46	0,60	2,21	1,23	0,71
50	50	1,50	1,52	1,48	0,60	2,20	1,23	0,71
40	60	1,35	1,40	1,30	0,60	2,20	1,20	0,70
30	70	1,29	1,28	1,28	0,60	2,19	1,22	0,70
20	80	1,31	1,33	1,30	0,60	2,20	1,20	0,70
18	82	1,32	1,34	1,30	0,60	2,20	1,20	0,70
16	84	1,33	1,36	1,30	0,60	2,19	1,22	0,72
14	86	1,30	1,31	1,29	0,60	2,21	1,19	0,69
12	88	1,34	1,39	1,29	0,60	2,20	1,21	0,70
10	90	1,30	1,31	1,30	0,50	2,22	1,20	0,68
8	92	1,29	1,29	1,28	0,55	2,20	1,18	0,63
6	94	1,29	1,30	1,27	0,35	2,16	1,00	0,60
4	96	1,28	1,29	1,26	0,30	1,60	0,78	0,55
2	98	1,27	1,28	1,26	0,30	1,40	0,62	0,50
1	99	1,27	1,27	1,27	0,30	1,30	0,51	0,47
0,5	99,5	1,27	1,28	1,26	0,28	1,25	0,39	0,28
0	100	1,30	1,32	1,28	—	1,20	0,37	—

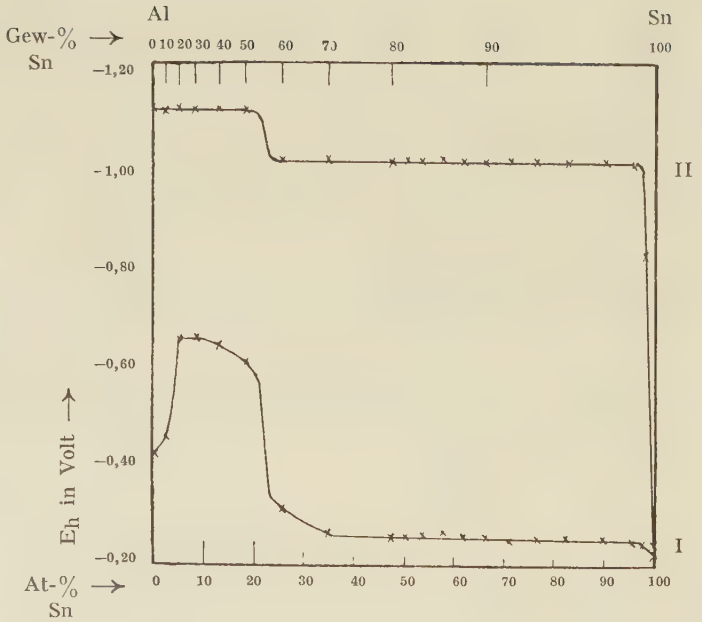


Fig. 53 (Tabelle 34)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4; ohne Belastung
I : nicht amalgamiert; II : amalgamiert

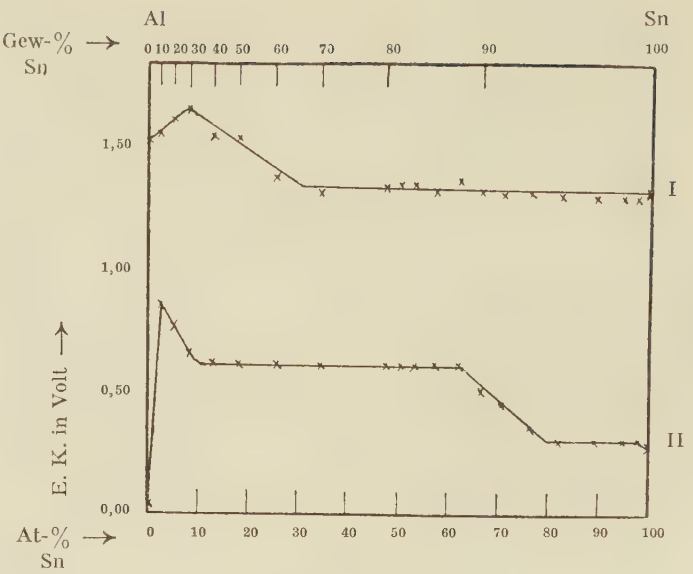


Fig. 54 (Tabelle 35)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
nicht amalgamiert; (gegen Brom)
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²

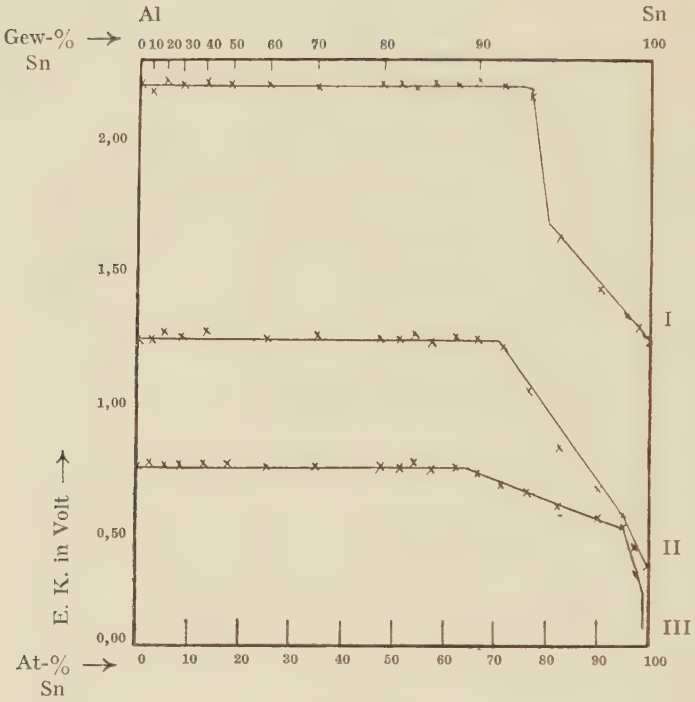


Fig. 55 (Tabelle 35)

Al-Sn-Legierung; amalgamiert (gegen Brom)
Elektrolyt : $^1/_{100}$-n H_2SO_4
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²
III „ 50 MA/cm²

Infolge der Amalgamation treten die Polarisationserscheinungen, besonders bei den Al-reicheren Mischungen stark zurück, so dass konstante Werte zu erhalten sind und auch eine recht erhebliche Belastung möglich wird. Dieses Zurückhalten der Polarisation scheint von ca. 70 At.-% Sn an mehr und mehr zu verschwinden, wodurch sich der Abstieg erklären liesse. Er dürfte also eher einem sekundären, als einem primären Einfluss zuzuschreiben sein, insbesondere da er bei Messungen ohne Belastung nicht auftritt.

3. Messungen mit $^1/_{10}$-n NaOH.

4. Messungen mit 2-n NaOH.

TABELLE 36.

Kette: $Al_x Sn | {}^1/_{10}$-n NaOH | conc. KCl_{Agar} | 1-n KCl | Hg_2Cl_2 | Hg

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E_h in Volt nicht amalgamiert Mittel	Maxim.	Minim.	amalgamiert Mittel
100	0	−1,340	−1,377	−1,328	−1,438
90	10	−1,375	−1,405	−1,343	−1,429
80	20	−1,397	−1,422	−1,364	−1,433
70	30	−1,399	−1,431	−1,367	−1,439
60	40	−1,391	−1,426	−1,357	−1,436
50	50	−1,402	−1,434	−1,371	−1,438
40	60	−1,397	−1,421	−1,369	−1,441
30	70	−1,396	−1,429	−1,363	−1,430
20	80	−1,396	−1,423	−1,364	−1,437
18	82	−1,403	−1,430	−1,371	−1,432
16	84	−1,400	−1,434	−1,368	−1,429
14	86	−1,404	−1,435	−1,370	−1,439
12	88	−1,399	−1,430	−1,372	−1,436
10	90	−1,410	−1,447	−1,374	−1,436
8	92	−1,408	−1,439	−1,381	−1,435
6	94	−1,398	−1,421	−1,377 (−0,822)	−1,430
4	96	−1,385	−1,403	−1,359 (−0,319)	−1,438
2	98	−1,367	−1,391	−1,344 (−0,820)	−1,428
1	99	−1,001	−1,033	−0,973 (−0,821)	−0,823 — −1,435
0,5	99,5	−1,025	−1,089	−0,968 (−0,823)	−0,823 — −1,435
0	100	−0,813	−0,820	−0,806	−0,823

Von 94—99,5 At.-% Sn zeigen die nicht amalgamierten Elektroden stets zwei Potentialwerte; das von einer von diesen Elektroden einmal eingenommene Potential bleibt meist ziemlich konstant. Das Auftreten des höheren oder niederen Wertes scheint aber willkürlich zu sein. Allem Anschein nach sind die höheren Potentiale die massgebenden; die niedereren wurden darum eingeklammert beigefügt.

Das Potential der amalgamierten Elektroden mit 99 und 99,5 At.-% Sn schwankt zwischen –0,823 und –1,435 willkürlich hin und her.

TABELLE 37.

Kette: $Al_x Sn | {}^1/_{10}$-n NaOH | Br

Gew-% Al	Gew-% Sn	E. K. in Volt					
		nicht amalgamiert				amalgamiert	
		1 MA/cm²			25 MA/cm²	1-	50 MA/cm²
		Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel	Mittel	Mittel
100	0	2,30	2,32	2,28	0,15	2,40	0,55
90	10	2,32	2,34	2,28	0,25	2,40	0,56
80	20	2,32	2,34	2,30	0,20	2,40	0,55
70	30	2,30	2,32	2,28	0,20	2,38	0,54
60	40	2,31	2,34	2,28	0,20	2,39	0,54
50	50	2,31	2,33	2,29	0,20	2,38	0,55
40	60	2,32	2,36	2,28	0,20	2,40	0,55
30	70	2,30	2,34	2,27	0,20	2,38	0,55
20	80	2,32	2,34	2,30	0,20	2,39	0,53
18	82	2,29	2,33	2,26	0,20	2,39	0,54
16	84	2,30	2,32	2,28	0,20	2,40	0,55
14	86	2,31	2,34	2,28	0,19	2,40	0,55
12	88	2,30	2,31	2,29	0,15	2,38	0,51
10	90	2,33	2,36	2,29	0,10	2,40	0,52
8	92	2,30	2,34	2,27	—	2,37	0,51
6	94	2,32	2,36	2,29	—	2,38	0,52
4	96	2,29	2,31	2,26	—	2,10	0,40
2	98	1,98	2,26	1,62	—	1,82	0,32
1	99	1,70	1,80	1,60	—	1,80	0,30
0,5	99,5	2,00	2,00	2,00	—	1,75	0,20
0	100	1,70	1,71	1,69	—	1,70	—

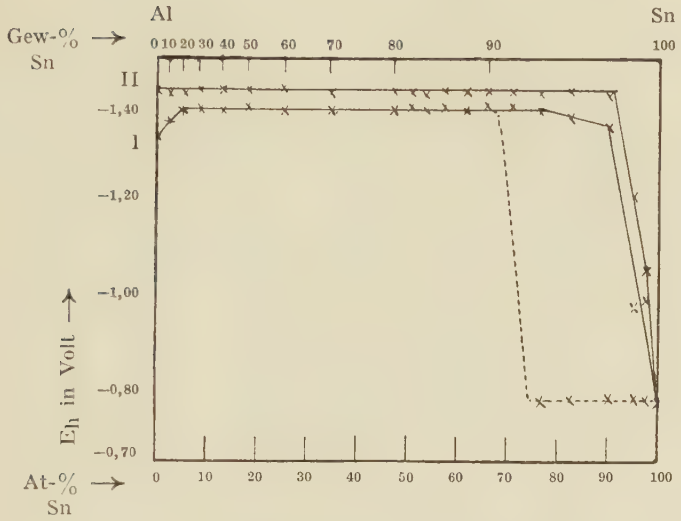


Fig. 56 (Tabelle 36)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Ohne Belastung
I : nicht amalgamiert
II : amalgamiert

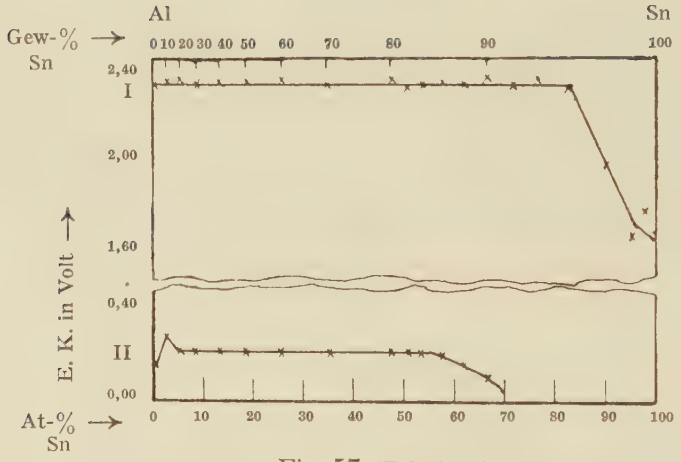


Fig. 57 (Tabelle 37)

Al-Sn-Legierung; nicht amalgamiert (gegen Brom)
Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²

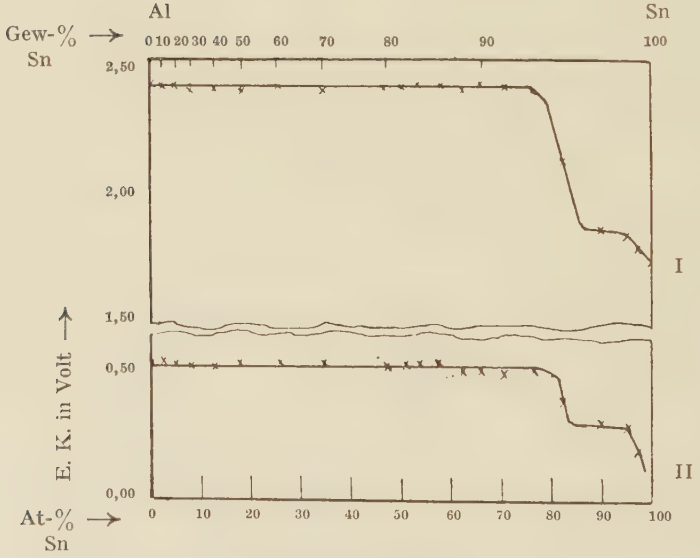


Fig. 58 (Tabelle 37)

Al-Sn-Legierung; amalgamiert (gegen Brom)
Elektrolyt : $^1/_{10}$-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 25 MA/cm²

TABELLE 38.

Kette: $Al_x Sn | 2\text{-n } NaOH | \text{conc. } KCl_{Agar} | 1\text{-n } KCl | Hg_2Cl_2 | Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E_h in Volt: nicht amalgamiert Mittel	nicht amalgamiert Maxim.	nicht amalgamiert Minim.	amalg. Mittel	
100	0	—1,338	—1,379	—1,306	—1,497	
90	10	—1,364	—1,398	—1,321	—1,485	
80	20	—1,385	—1,401	—1,347	—1,486	
70	30	—1,377	—1,398	—1,348	—1,490	
60	40	—1,383	—1,400	—1,341	—1,474	
50	50	—1,369	—1,407	—1,328	—1,488	
40	60	—1,375	—1,392	—1,334	—1,490	
30	70	—1,386	—1,408	—1,325	—1,490	
20	80	—1,391	—1,422	—1,347	—1,493	
18	82	—1,386	—1,403	—1,346	—1,490	
16	84	—1,379	—1,407	—1,341	—1,485	
14	86	—1,378	—1,415	—1,336	—1,491	
12	88	—1,387	—1,418	—1,354	—1,496	
10	90	—1,371	—1,402	—1,340	—1,492	
8	92	—1,368	—1,399	—1,342	—1,493	
6	94	—1,374	—1,401	—1,349	—1,486	
4	96	—1,369	—1,396	—1,344	—1,490	
2	98	—1,380	—1,409	—1,356	—1,485	(—1,445)
1	99	—1,369	—1,395	—1,334	—1,483	
0,5	99,5	—1,338	—1,379	—1,301	—1,490	
0	100	—0,877	—0,883	—0,870	—0,896	

Der eingeklammerte Wert hat sich bei einer Elektrode dieses Mischungsverhältnisses wiederholt gezeigt.

Noch typischer als die vorhergehenden fallen die eben angeführten Messungen aus. Betrachten wir zuerst die mit nicht amalgamierten Elektroden erhaltenen Resultate (Fig. 56 I, 57 I und II, 59 I und 60 I und II). Der Anstieg von 0—10 At.-% Sn ist auch hier noch, wennschon nur sehr schwach, zu beobachten. Mit $^1/_{10}$-n NaOH aufgenommen, ist von 70—100 At.-% Sn ein besonderes Gebiet zu verzeichnen. Die Messungen ergeben nämlich scheinbar ohne jedes Zutun einmal Werte um —1,380, das andere Mal solche um —0,820 Volt, niemals aber eine dazwischenliegende Zahl. Auch bei den Mischungen

TABELLE 39.

Kette: $Al_xSn|2\text{-n } NaOH|Br$

Gew-% Al	Gew-% Sn	E. K. in Volt: nicht amalgamiert 1 MA/cm² Mittel	Maxim.	Minim.	nicht amalgamiert 50 MA/cm² Mittel	amalgamiert 1- Mittel	amalgamiert 50 MA/cm² Mittel
100	0	2,28	2,30	2,26	1,40	2,28	2,02
90	10	2,29	2,32	2,26	1,70	2,28	2,00
80	20	2,28	2,30	2,26	1,70	2,30	2,00
70	30	2,30	2,32	2,27	1,70	2,30	2,00
60	40	2,28	2,32	2,25	1,70	2,31	2,01
50	50	2,29	2,33	2,27	1,70	2,28	2,00
40	60	2,28	2,29	2,26	1,70	2,29	1,99
30	70	2,26	2,30	2,24	1,70	2,31	2,02
20	80	2,29	2,32	2,25	1,70	2,29	1,98
18	82	2,27	2,29	2,24	1,68*	2,30	2,02
16	84	2,28	2,32	2,22	1,63	2,30	2,01
14	86	2,26	2,28	2,24	1,56	2,32	2,00
12	88	2,28	2,30	2,25	1,51	2,30	1,98
10	90	2,26	2,29	2,23	1,45	2,31	2,01
8	92	2,28	2,31	2,24	1,38	2,29	1,83
6	94	2,28	2,30	2,26	1,20	2,32	1,83
4	96	2,26	2,29	2,24	—	2,32	1,80
2	98	2,26	2,28	2,24	—	2,30	1,81
1	99	2,24	2,27	2,21	—	2,31	1,52
0,5	99,5	2,22	2,24	2,00	—	2,29	1,30
0	100	1,71	1,72	1,70	—	1,72	—

* Mit zunehmender Sn-Konzentration werden die Werte von hier an unsicher, d. h. bei Belastung fällt die Spannung kurz nach dem Einschalten.

1 : 99 und 0,5 : 99,5 At.-% ist stets entweder der in der Tabelle angegebene höhere Wert oder der tiefere vorhanden. Ich habe die Kurve über die tieferen Punkte gestrichelt eingezeichnet (Fig. 56); wahrscheinlich entsprechen jedoch die hohen Werte dem wahren Verlauf der Kurve, während die tiefen auf die immer geringer werdende Konzentration des Al und den Moment, da die Passivität durch die Lauge nicht mehr überwunden werden kann, zurückzuführen ist. Diese Erscheinung könnte auf einen Zusammenhang mit dem bei 70 At.-% Sn beginnenden, jeweilen bei amalgamierten Elektroden und Belastung beobachteten Abstieg der Kurve hinweisen (vgl. Fig. 52,

54 und 55). Auch mit dem Resultat der ohne Belastung gemessenen, amalgamierten Elektrodenreihe mit 1-n KCl ist eine Ähnlichkeit vorhanden (Fig. 50).

Bei 2-n NaOH sind hingegen auch von 70 At.-% an aufwärts stets nur noch eindeutige Werte zu erhalten.

Charakteristische Kurvenbilder ergeben auch die Messungen mit Belastung von 1 MA cm² (Fig. 57 I und 60 I). Bei höherer Belastung werden die Resultate unsicher (Fig. 57 II und 60 II); auch ist der typische Potentialanstieg von 0 – 10 At.-% Sn, der bei schwacher Belastung fehlt, wieder zu sehen. Der starken Polarisation wegen ist bei höherer Belastung von ca. 70 At.-% Sn an aufwärts eine genaue Messung nicht mehr durchführbar.

Werden die Versuchselektroden amalgamiert, so entstehen noch etwas charakteristischere Kurven. Allerdings ist der Unterschied zwischen den Messungen mit gewöhnlichen und denjenigen mit amalgamierten Elektroden nicht so augenfällig wie bei den vorhergehend besprochenen Fällen.

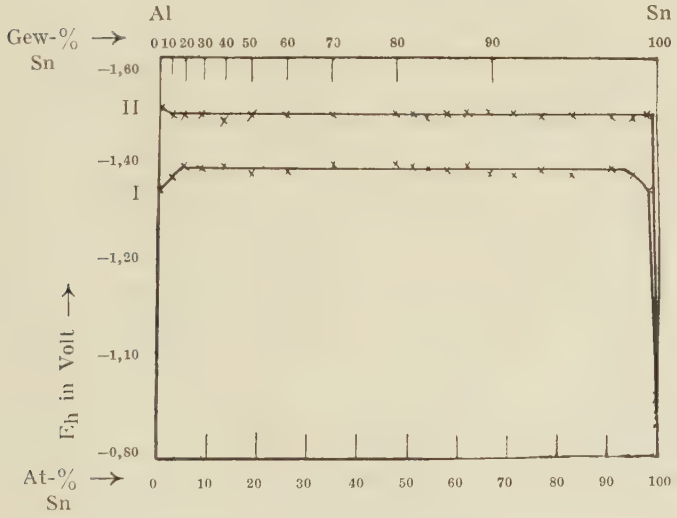


Fig. 59 (Tabelle 38)

Al-Sn-Legierung; Elektrolyt : 2-n NaOH
Ohne Belastung
I : nicht amalgamiert
II : amalgamiert

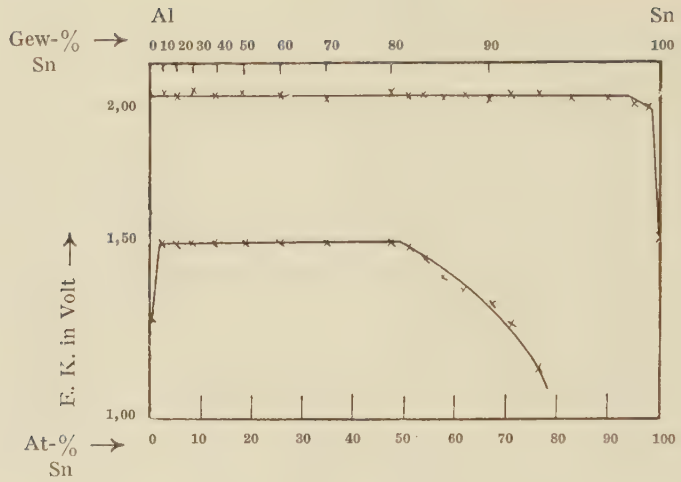


Fig. 60 (Tabelle 39)

Al-Sn-Legierung; nicht amalgamiert (gegen Brom)
Elektrolyt : 2-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 50 MA/cm²

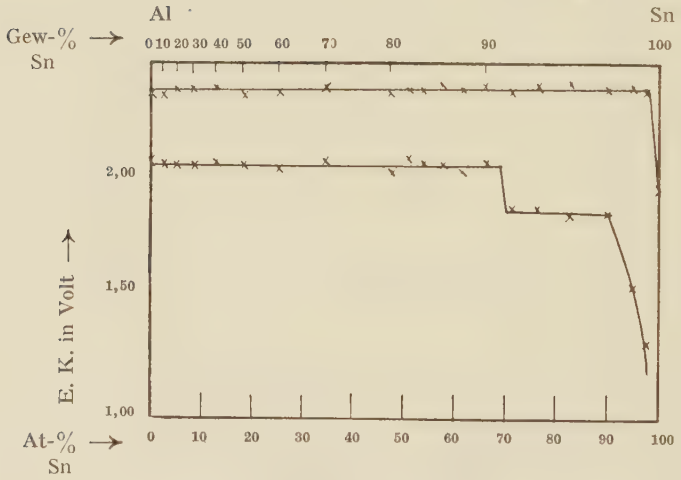


Fig. 61 (Tabelle 39)

Al-Sn-Legierung; amalgamiert (gegen Brom)
Elektrolyt : 2-n NaOH
Belastung : I ca. 1 MA/cm²
II „ 50 MA/cm²

Das deutet also darauf hin, dass die Messungen mit alkalischen und insbesondere mit stark alkalischen Elektrolyten an und für sich schon grössere Sicherheit aufweisen als diejenigen mit neutralen oder sauren Lösungen, d. h. die Passivitätserscheinungen werden, wie schon bei den vorigen Legierungsreihen beobachtet, bis zu einem gewissen Grade zurückgedrängt. Und dadurch bringt eben das Amalgamieren, das ja ebenfalls auf Aufhebung der Passivität hinzielt, keine grosse Änderung mehr.

Bei der amalgamierten Legierungsreihe treten mit $^1/_{10}$-n NaOH ohne Belastung gemessen die Doppelwerte nicht mehr auf; mit Belastung macht sich jedoch von ca. 70 At.-% an noch eine gewisse Störung bemerkbar. Diese dürfte wohl wieder auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sein, tritt sie doch bei Messung mit 2-n NaOH nur noch bei hoher Belastung auf.

Dass die Passivität allein schon durch stark alkalische Elektrolyte in weiten Grenzen behoben sein muss, zeigt ein Vergleich der Kurvenbilder. Die beiden Kurven in Fig. 59 sehen sich schon sehr ähnlich; noch auffallender ist dies bei den Kurven Fig. 60 I und 61 I. Nur bei hoher Belastung (50 MA/cm^2) ist noch ein ziemlicher Unterschied zu verzeichnen, was darauf hindeuten mag, dass bei zinnreicheren Mischungen die Passivitätserscheinungen stärker auftreten und auch durch stark alkalische Elektrolyte allein noch nicht behoben werden; hier muss also die Amalgamation zu Hilfe kommen.

Alkalische Elektrolyte werden von den Elektroden derAluminiumlegierungen sehr stark zersetzt. Trotzdem sind recht konstante Werte zu erhalten. Gerade die Messungen mit Belastung fallen besonders sicher aus, d. h. die Spannung bleibt längere Zeit, manchmal sogar einige Stunden konstant. Auch ist bei diesen Elektroden eine grössere Belastung möglich, als dies bei den im vorigen besprochenen Legierungsreihen der Fall war.

Der bei den vorliegenden Legierungen verschiedentlich beobachtete Potentialanstieg von 0 -10 At.-% Sn fehlt bei Messung der amalgamierten Elektroden mit NaOH, die Kurve ist also schon von Beginn an auf ihrem Höchstwert, dem Potentialwert des Aluminiums. Bei 2-n NaOH macht sich sogar ein anfänglicher Abstieg bemerkbar; dieser dürfte aber, besonders da er sonst fehlt, sekundären Einflüssen zuzuschreiben sein; auch ist dies erlaubt, weil der Kurvenabstieg die mögliche Fehlergrenze von 10 Millivolt[150]) nicht viel übersteigt.

5. Allgemeines von den Al-Sn-Legierungen und deren Potential[151]).

Über die Konstitution der Al-Sn-Legierungen gehen die Ansichten der verschiedenen Autoren noch etwas auseinander. Allgemein wird dieser aber das Vorhandensein nur zweier Kristallarten und also

[150]) Vgl. S. 9 ff.

[151]) Näheres über die Konstitution der Al-Sn-Legierungen ist bei *Bornemann* II. Teil, S. 76—77 zu finden.

eines Gebietes heterogener Gemenge derselben zugesprochen. Wieweit von 0 10 und von 90—100 At.-% Sn homogene Mischkristalle resp. feste Lösungen vorkommen, ist man sich noch nicht einig. Eine Vermutung auf eine chemische Verbindung der Komponenten liegt nicht vor (vgl. Fig. 62).

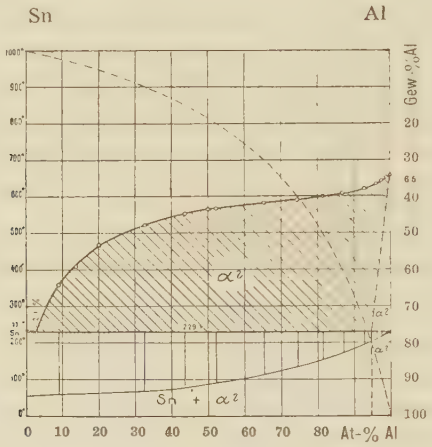


Fig. 62

Konstitutionsdiagramm
der Aluminium-Zinn-Legierungen; kombiniert nach den Arbeiten von Gwyer, Sheperd, Heycock und Neville
nach Bornemann [152])

Die Potentialkurve dieser Legierungen ist anscheinend noch nicht aufgenommen worden. Betrachtet man die von mir gefundenen Kurven, so lässt sich in erster Linie das Durchschnittsresultat der Kurve *Typus A* (Fig. 7, Seite 26) zuschreiben, und nur in zweiter Linie weisen einige Ergebnisse durch den auffallenden Sprung um 70 At.-% Sn auf *Typus B* (Fig. 8, Seite 26) hin. Den ersten Fall zeigen besonders deutlich die Messungen mit amalgamierten Elektroden und von diesen wiederum im speziellen diejenigen mit NaOH. Auf den zweiten Fall deuten einige mit Belastung erhaltene Resultate hin, ferner besonders eindringlich die mit amalgamierten Elektroden und 1-n KCl aufgenommene Kurve, schliesslich aber auch das Bild der nicht amalgamierten Reihe in $^1/_{10}$-n NaOH (Fig. 50 und 56). Nur einige weitere, aus Messungen mit nicht amalgamierten Elektroden

[152]) Bornemann, II. Teil l. c.

hervorgegangene Kurven ergeben ein anderes Bild, wennschon auch hier die Tendenz zu einer prinzipiellen Form zu bemerken ist. Dieses andere Bild der letztgenannten Fälle ist mit den starken Passivitätserscheinungen des Al leicht zu erklären; dieselben rufen eben Vorgänge sekundärer Art hervor, welche die primären Resultate vollständig überdecken.

Interessant ist die Differenz der Messungen sofort nach dem Giessen und denjenigen nach 24 Stunden. Anscheinend vollzieht sich nach dem Giessen eine innere Umwandlung. Diese Umwandlung zeigen indessen in hohem Grade nur einerseits das reine Al und andererseits die Legierungen von 40—90 At.-% Sn, während sie von 5—40 At.-% Sn nur wenig hervortritt. *Sie macht sich also hauptsächlich in den Gebieten starker Passivitätserscheinung bemerkbar*, sie muss also mit dieser eng zusammenhängen. Das möchte ich für die Besprechung der Passivität festhalten (vgl. S. 125 ff.).

Die Mischung des Al mit Sn bringt demnach jedenfalls eine der Passivität des Al entgegenwirkende Erscheinung mit sich, die bei einem gewissen Punkt ihren Höchstwert erreicht und sich *nicht* proportional dem Mischungsverhältnis der Komponenten ändert.

Nehmen wir noch die Amalgamation des Al, die ebenfalls eine Mischung des Al mit einem zweiten Metall darstellt und wodurch die Passivität noch mehr beseitigt wird, so können wir allgemein annehmen, dass die Passivitätserscheinung des Al beim Legieren mit einem zweiten Metall mehr oder weniger zurückgedrängt werden. Diese Beobachtung hat auch *Treadwell* beim Überziehen einer Al-Elektrode mit Woodschem Metall gemacht[153]).

Mehr über die Al-Sn-Legierungen sowie über die Passivität folgt im Kapitel „Theoretische Deutung der Resultate" und im II. Teil dieser Arbeit.

f) Weitere, mehr nur orientierende Bestimmungen.

1. Pb-As-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl.

Die Erklärung über die Konstitution der Pb-As-Legierungen scheint noch nicht abgeschlossen zu sein, über die Zahl der vorkommenden Kristallarten herrschen Meinungsverschiedenheiten. Bei 34,4 At.-% As vermutet man die Verbindung Pb_3As_4 und schreibt darum an dieser Stelle eine intermediäre Kristallart vor[154]).

Es ist wiederum *Puschin*[155]), der die Potentialkurve dieser Legierungsreihe aufgenommen hat. Das von mir erhaltene Resultat deckt sich so ziemlich mit dem seinigen. Allerdings weist die *Puschin*'sche Kurve von 0—70 At.-% As einen mehr oder weniger stetigen Abfall auf, jedoch nur in dem geringen Mass von total 20 Millivolt.

153) *Treadwell:* Helv. VII, S. 633 (1924).
154) *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 161—163.
155) L. c.

TABELLE 40.

Kette: $Pb_xAs|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew.-% Pb	Gew.-% As	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	0,219	0,226	−0,217
80	20	−0,225	−0,228	0,220
70	30	−0,220	−0,225	−0,216
50	50	−0,224	−0,229	−0,214
0	100	+0,096	+0,084	+0,090

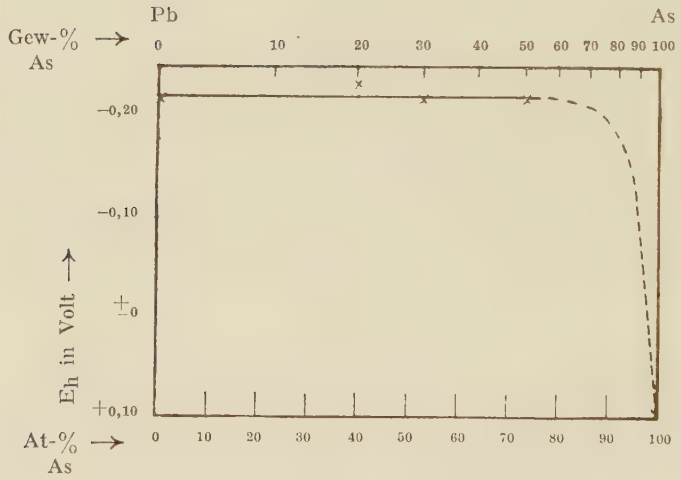


Fig. 63 (Tabelle 40)

Pb-As-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

Aus diesem Grund und auch darum, weil bei diesen Legierungen die Genauigkeit der Messungen sowieso manchmal in Frage gestellt ist, möchte ich der Kurve von *Puschin* im Gebiet von 0—70 At.-% As ein horizontales Stück zusprechen und den Unterschied von 20 Millivolt als, vielleicht subjektiv befürworteten, Zufall bezeichnen.

So hätten wir also bei dieser Legierungsreihe durch das *Puschin*'sche wie durch das meinige Resultat wiederum den prinzipiellen Fall *Typus A*, wenigstens soweit sich die Kurve experimentell verfolgen lässt. Mischungen mit mehr als ca. 73 At.-% As (= 50 Gew.-%) sind nicht mehr zu erhalten.

Grosse und auch sehr variable Unterschiede ergaben die Messungen sofort nach dem Giessen und nach 24 Stunden. Merkwürdigerweise zeigte in einem Fall die Mischung 50 : 50 Gew.-% gleich nach dem Giessen ein Potential von rund −0,900 Volt (bezogen auf H = +0) (und zwar wurde diese Mischung der grossen Überraschung wegen mehreren Messungen unterzogen), doch nach 24 Stunden war das Potential auf rund −0,225 Volt, also auf den Wert des Bleis gesunken.

Diese sehr merkwürdige Erscheinung konnte nicht mehr reproduziert werden, auch nicht durch erneutes Giessen desselben Gemisches oder durch Herstellung neuer Gemische in diesem Konzentrationsverhältnis, also unter Einhaltung genau derselben Versuchsbedingungen wie im ersten Fall (mehr darüber bei der theoretischen Deutung der Resultate).

2. Mg-Pb-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl.

TABELLE 41.

Kette: $Mg_xPb|1\text{-n KCl}|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf H = +0

Gew-% Mg	Gew-% Pb	E_h in Volt sofort Mittel	nach 24 Std. Mittel	nach 24 Std. Maxim.	n. amalg. Minim.	amalg. Mittel
100	0		−1,383	−1,418	−1,327	
50	50	−1,462	−1,352	−1,377	−1,320	−1,408
30	70	−1,451	−1,370	−1,429	−1,311	−1,423
20	80	−1,395	−0,738	−0,756	−0,702	−1,190
10	90	−1,409	−0,704	−0,731	−0,694	−1,127
5	95	−1,300	−0,720	−0,739	−0,702	−1,100
1	99	−1,007	−0,621	−0,630	−0,613	−1,172
0	100	−0,258	−0,219	−0,226	−0,217	—

Die Konstitution dieser Legierungen weist mit ziemlicher Sicherheit bei ca. 33 At.-% Pb die Verbindung Mg_2Pb auf[156]), welcher die Existenz einer intermediären Kristallart zuzuschreiben wäre. Feste Lösungen in grösserer Ausdehnung werden nicht vermutet.

[156]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 564—565, und *Bornemann*, Die binären Metallegierungen, II. Teil, S. 58—59.

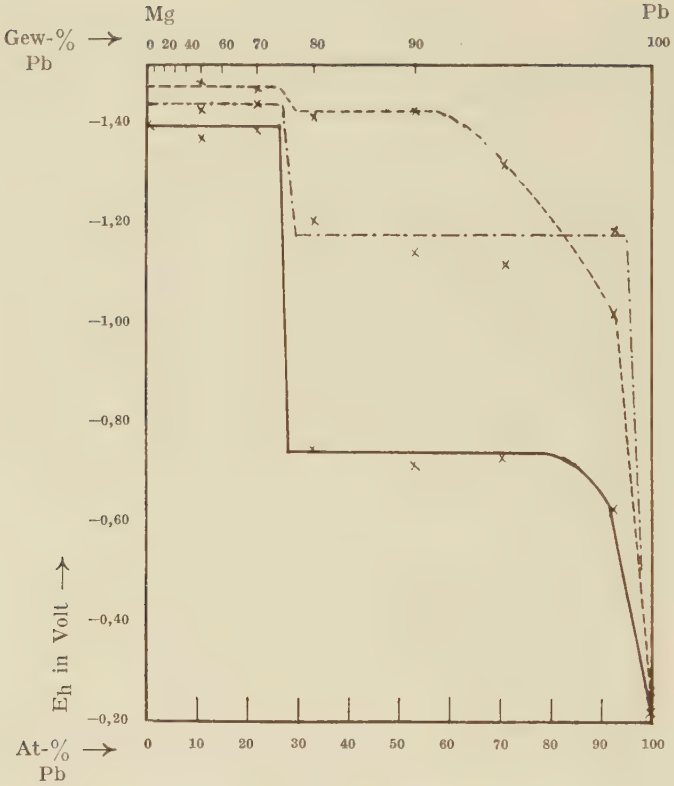


Fig. 64 (Tabelle 41)

Mg-Pb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung
– – – – – sofort nach dem Giessen gemessen
——— nach 24 Stunden gemessen
–.–.–.– amalgamierte Versuchselektroden

Kremann und *Gmachl-Pammer*[157]) haben erstmals die Potentialkurve dieser Legierungen aufgenommen. Das von ihnen erhaltene Resultat deckt sich befriedigend mit dem meinigen; demnach liegt hier wieder eine Kurve des *Typus B* (Fig. 8, Seite 26) vor. Nachdem zuerst bis zu einem bestimmten Punkt praktisch stets das Mg-Potential gemessen wird, fällt die Kurve auf einen tieferen Punkt. Von hier an wird bis nahe zu 100% Pb wieder ein horizontales Stück gemessen, worauf erst zu Ende die Kurve steil bis zum Pb-Potential fällt.

[157]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 327—328.

Ich habe die Messungen unter drei verschiedenen Bedingungen vorgenommen und somit drei Kurven erhalten:

1. Potential sofort nach dem Giessen der Elektroden.
2. Potential der Elektroden nach 24 Stunden.
3. Potential der amalgamierten Elektroden.

Alle drei Kurven zeigen den Potentialsprung bei ca. 33 At.-% Pb, am wenigsten das sofort nach dem Giessen erhaltene Resultat. Bis zu Ende deutlich verläuft die Kurve der amalgamierten Elektroden, während die beiden andern mehr unstet abfallen.

Interessant ist der Unterschied zwischen sofortiger und späterer Messung, welcher bis zum Potentialsprung ziemlich gering ist, nach demselben aber über 600 Millivolt beträgt.

Die Legierungen wurden unter Borax geschmolzen. Die Fehlermöglichkeit ist bei den vorliegenden Metallen stark befürwortet, so dass die Prozentzahlen nur als annähernd betrachtet werden können. Das dürfte indessen für diese rein orientierenden Bestimmungen genügen.

Nach Möglichkeit wurden Stäbchen gegossen. Wo dies nicht durchführbar war, habe ich die Schmelze unter der Boraxdecke erkalten lassen, dann zerschlagen und die Bruchstücke zu den Messungen verwendet.

Neben der eigentlichen Schmelze entsteht hie und da eine gewisse Menge eines schwarzen Pulvers, welches wohl die vermutete Verbindung vorstellt. Die Legierungen sind meist sehr spröde und werden von der Luft angegriffen und überziehen sich darum nach einiger Zeit mit einer schwarzen Schicht. Beim Zusammenschmelzen der Komponenten ist eine unter ziemlich starker Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion zu beobachten.

3. Mg-Sn-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl.

TABELLE 42.

Kette: $Mg_xSn|$1-n KCl$|Hg_2Cl_2|Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Mg	Gew-% Sn	E_h in Volt: sofort Mittel	nach 24 Std. Mittel	nach 24 Std. Maxim.	n. amalg. Minim.	amalg. Mittel
100	0		−1,383	−1,418	−1,327	
50	50	−1,477	−1,157	−1,172	−1,141	−1,382
30	70	−1,496	−0,790	−0,821	−0,768	−1,360
20	80	−1,420	−0,701	−0,716	−0,685	−1,357
10	90	−1,394	−0,532	−0,564	−0,508	−1,388
5	95	−1,360	−0,404	−0,416	−0,394	−1,344
1	99	−1,021	−0,312	−0,324	−0,299	−1,300
0	100	−0,235	−0,223	−0,225	−0,222	−0,263

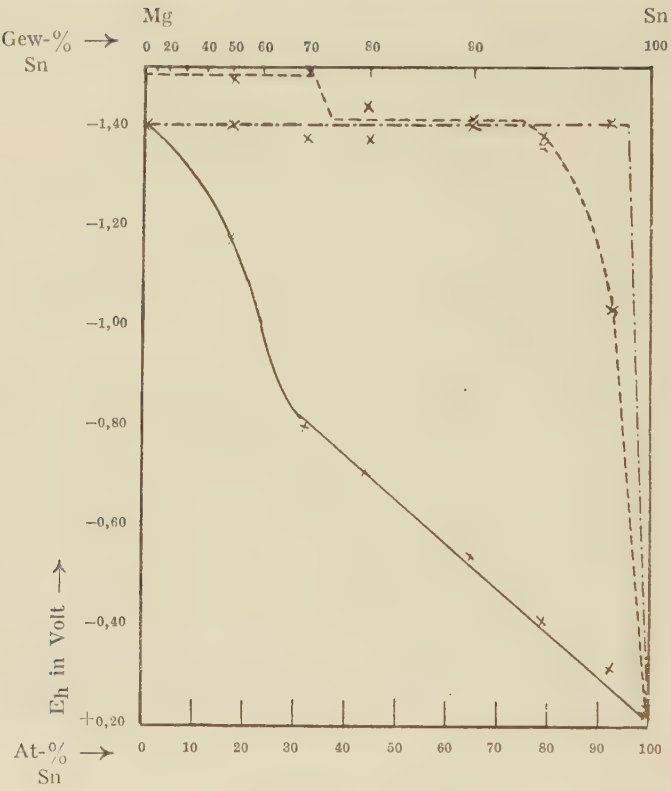


Fig. 65 (Tabelle 42)

Mg-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
ohne Belastung
– – – – – sofort nach dem Giessen gemessen
——— nach 24 Stunden gemessen
–·–·–·– amalgamierte Elektroden

Die Konstitution der Mg-Sn-Legierungen weist viel Ähnlichkeit mit derjenigen der Mg-Pb-Reihe auf[158]). Bei ca. 33 At.-% Sn wird mit Bestimmtheit das Auftreten der Verbindung Mg_2Sn vermutet; dieser wird ein kleines Gebiet intermediärer Kristalle zugeschrieben. Feste Lösungen nimmt nur *Gürtler*[159]) auf der Magnesiumseite an, mit der Ausdehnung von 0—1,5 At.-% Sn.

[158]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 703—705.
[159]) L. c. Bd. I, 1. Teil, S. 705 oben.

Kremann und *Ruderer*[160]) haben die Potentialkurve dieser Legierungen aufgenommen, sie stimmt jedoch nur bedingt mit meinem Resultat überein.

Gleich wie beim vorigen Beispiel, habe ich auch hier die Messungen unter den drei besagten Bedingungen vorgenommen. Von diesen drei Kurven zeigt nur die sofort nach dem Giessen resultierende einen Potentialsprung bei ca. 33 At.-% Sn, ähnlich der Kurve von *Kremann* und *Ruderer*; die nach 24 Stunden aufgenommene Kurve erweist ziemlich willkürliche, anscheinend stark durch die Passivität beeinflusste Resultate, während das mit amalgamierten Elektroden erhaltene Ergebnis wieder typischer verläuft; nur fehlt beim letzteren anscheinend der Potentialsprung.

Trotz diesem nicht eindeutigen Hinweis meiner Messungen auf eine bestimmte Kurvenform möchte ich, besonders unter Berücksichtigung der Resultate von *Kremann* und *Ruderer*, der Potentialkurve der Mg-Sn-Legierungen die Form *Typus B* (Fig. 8, Seite 26) zuschreiben.

Dass diese bei amalgamierten Elektroden nicht zutage tritt, kann entweder daher rühren, dass bei Amalgamation andere Verhältnisse geschaffen werden oder dass eine unübersichtliche Fehlerquelle mitspielt. Das letztere ist bei Messungen mit Mg sehr leicht der Fall. Oft bleiben in einer Mischung, sagen wir z. B. 50 : 50 At.-% Mg-Sn, noch ganz geringe Spuren reinen Magnesiums, welche das Potential in die Höhe treiben. Vielleicht machen sich nun diese Spuren beim Amalgamieren besser bemerkbar, indem sie durch Mischung mit Hg aktiver werden (ähnlich wie das Al), vielleicht werden aber auch solche, die vorher durch die Legierung gebunden waren, infolge der Amalgamation in Freiheit gesetzt.

Wiederum interessant ist der Unterschied zwischen den sofortigen und den späteren Messungen.

Im übrigen gilt alles analog der oben besprochenen Mg-Pb-Reihe: was die Herstellung, die Beobachtungen u. a. m. betrifft. Auch die äusseren Erscheinungen sind dieselben, sie treten eher noch in erhöhtem Masse auf.

4. Zn-Sn-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl.

Das Konstitutionsdiagramm der Zn-Sn-Legierungen ist einfach: im kalten Zustand besteht über den ganzen Konzentrationsbereich nur ein Gebiet heterogener Gemenge zweier Kristallarten[161]). *Gürtler*[162]) vermutet aber dennoch eine intermediäre Kristallart und eine eventuelle Verbindung. *Mazotto*[163]) nimmt von 96,5—100 At.-% Sn feste Lösungen an.

[160]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 358—359.

[161]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. I, A. Teil, S. 705—708, und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, II. Teil, S. 64—65.

[162]) L. c.

[163]) *Mazotto:* Mem. d. R. Istit. Lombard. classe di scienze mathem. e nat. (3) 7 1 (1886).

TABELLE 43.

Kette: $Zn_x Sn | 1\text{-n } KCl | Hg_2Cl_2 | Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Zn	Gew-% Sn	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,755	−0,761	−0,748
50	50	−0,737	−0,760	−0,714
10	90	−0,750	−0,756	−0,739
4	96	−0,738	−0,750	−0,729
2	98	−0,422	−0,431	−0,414
0	100	−0,223	−0,225	−0,222

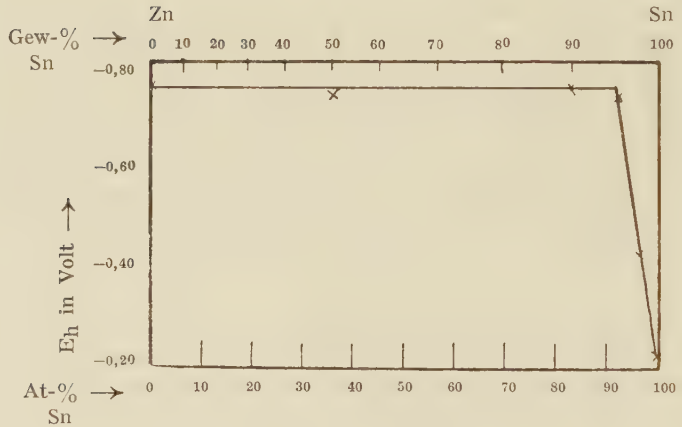


Fig. 66 (Tabelle 43)

Zn-Sn-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

Herschkowitsch[164]) und *Fuchs*[165]) haben die Potentialkurve dieser Reihe aufgenommen; ihre Resultate stimmen bis kurz vor dem Ende der Kurve miteinander überein, bei *Fuchs* wird hier der Abstieg etwas steiler, d. h. er beginnt später. Beide Autoren schreiben diesen Abstieg dem Auftreten der festen Lösungen zu; merkwürdig ist nur, dass die

[164]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 141 (1898).
[165]) *Fuchs:* Z. anorg. Ch. *107*, 308 (1919).

Potentialkurve *Herschkowitsch*'s diese Lösungen da erklärt, wo *er* sie vermutet, während diejenige von *Fuchs* entsprechend *seiner* Auffassung über die Ausdehnung der Lösungen verläuft.

Dies scheint mit beweisend zu sein, dass zwischen fester Lösung und Potentialkurve überhaupt kein Zusammenhang ist. Die *Erfahrung* lehrt ja, dass zu Ende der Kurve *stets* ein Potentialabfall eintritt, und zwar je nach Umständen mehr oder weniger plötzlich. Senkrecht wird ein solcher Sprung der Kurve niemals, folglich ist das Nicht-Senkrecht-Sein nicht beweisend für den Zusammenhang mit festen Lösungen.

An gar manchen andern Stellen tritt genau derselbe Potentialsprung auf, doch lässt die Konstitution eine feste Lösung bestimmt nicht vermuten; das wird dann jeweilen mit irgendeiner Ausrede abgetan.

Die von mir aufgenommene Kurve zeigt ein den erwähnten Resultaten analoges Bild. Es liegt somit hier wieder deutlich ein Fall des *Typus A* (Fig. 7, Seite 26) vor.

5. Zn-Sb-Legierungen, gemessen mit 1-n KCl.

TABELLE 44.

Kette: $Zn_x Sb | 1\text{-n KCl} | Hg_2Cl_2 | Hg$

Potentiale bezogen auf $H = \pm 0$

Gew-% Zn	Gew-% Sb	E_h in Volt Mittel	Maxim.	Minim.
100	0	−0,755	−0,761	−0,748
60	40	−0,747	−0,759	−0,732
50	50	−0,740	−0,754	−0,726
40	60	−0,124	−0,128	−0,120
30	70	−0,120	−0,124	−0,115
20	80	−0,113	−0,120	−0,104
10	90	−0,123	−0,126	−0,119
1	99	−0,086	−0,098	−0,076
0	100	0	−0,017	−0,010

Über die Konstitution dieser Legierungen gehen die Meinungen auseinander[166]). Im grossen und ganzen werden drei Gebiete heterogener Gemenge je zweier Kristallarten angenommen und ferner die Verbindungen ZnSb und Zn_3Sb_2 vermutet.

[166]) Vgl. *Guertler:* Metallographie, Bd. I, 1. Teil, S. 777—785, und *Bornemann:* Die binären Metallegierungen, S. 66—67.

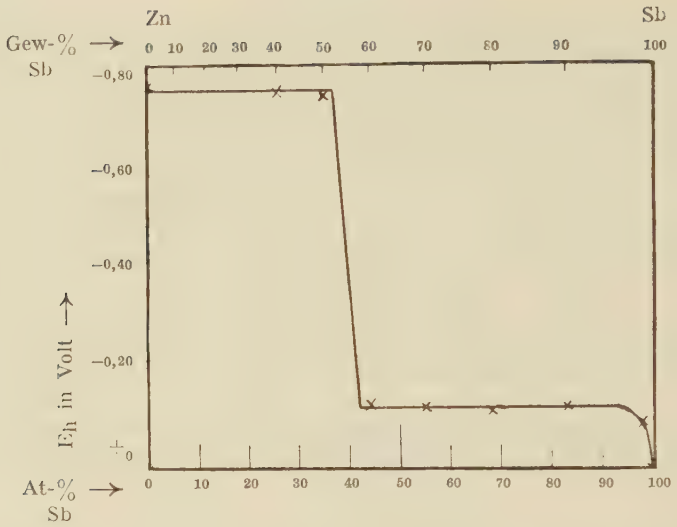


Fig. 67 (Tabelle 44)
Zn-Sb-Legierung; Elektrolyt : 1-n KCl
Ohne Belastung

Herschkowitsch[167]) und *Puschin*[168]) sind es wiederum, welche die Potentialkurve dieser Legierungsreihe aufgenommen haben. Ihre Resultate gehen aber ziemlich auseinander. *Herschkowitsch*, der von den Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb nichts wusste, jedoch eine solche von der Formel $ZnSb_2$ vermutet, bekommt einen einzigen Potentialsprung bei ca. 67 At.-% Sb, also entsprechend der vermuteten Verbindung. *Puschin*, der die beiden Verbindungen Zn_3Sb_2 und ZnSb annimmt, findet zwei, verschieden grosse Potentialsprünge, und zwar an *diesen* entsprechenden Stellen, jedoch an der *Herschkowitsch*'schen Stelle keinen solchen.

Dies ist ein deutlicher Beweis für die Subjektivität solcher Bestimmungen.

Mein Resultat, das ich, wie auch die übrigen Kurven, nach Möglichkeit unter Ausschluss subjektiver Einflüsse zu erhalten suchte, zeigt nur *einen* Potentialsprung, und zwar liegt dieser bei ca. 40 At.-% Sb. Allem Anschein nach liegt aber hier ein Fehler vor und sollte die Kurve erst bei ca. 50 At.-% Sb abfallen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Mischung 40 Gew.-% Zn: 60 Gew.-% Sb im Konzentrationsverhältnis einen Fehler aufweist, der die sonst übliche Grenze etwas übersteigt, wodurch der zu frühe Kurvenabstieg erklärlich wäre. Leider stand zur Wiederholung des Versuchs keine Zeit mehr zur Verfügung.

[167]) L. c.
[168]) L. c.

4. Theoretische Deutung der Resultate.

A. Potential der reinen Metalle.

Die aus den Vorversuchen zu ziehenden theoretischen Folgerungen, sowie meine Ansichten über die Potentialbildung habe ich im Kapitel *Messergebnisse*, Abschnitt Potential der reinen Metalle (S. 42—47) gestreift. Der Vollständigkeit halber sei hier darauf hingewiesen.

B. Von der Passivität.

Im folgenden will ich versuchen, zur Deutung der Passivität einen Beitrag zu geben. Anhand meiner Versuche glaube ich, feststellen zu können:

Jedes Metall zeigt bei Potentialmessungen sehr verschiedene Potentiale in den einzelnen Lösungen und oft auch in *ein und demselben* Elektrolyten. Diese variierenden Werte können eingeteilt werden in:

1. solche, die das Metall selbst verursacht, und
2. solche, die der Elektrolyt am reinen Metall hervorruft.

Es können also *verschiedene Ursachen* zu Passivitätserscheinung führen.

Zur Bestimmung dieser Ursachen bin ich wie nachstehend beschrieben vorgegangen: Das Potential eines reinen Metalls wird in ein und demselben Elektrolyten unter sehr verschiedenen Bedingungen bestimmt, als da sind: *in erster Linie sofort nach dem Giessen und nach mindestens 24 Stunden*, dann vor und nach dem Schmirgeln, beim Schaben oder Verletzen unter dem Elektrolyten, beim Amalgamieren, beim Legieren mit einem zweiten Metall und schliesslich bei Strombelastung ebenfalls unter all diesen Bedingungen. Zeigt das Metall bei diesen Versuchen wechselnde Resultate und geschieht dies auch bei Wiederholung mit einem weiteren Elektrolyten, so entstammen diese unterschiedlichen Werte *allein dem Metall*. Sie müssen somit der Passivitätserscheinung, besser gesagt *einer* Passivitätserscheinung zugeschrieben werden. Nennen wir diese „*innere Passivität*".

Zeigen die eben erklärten Messungen hingegen nahezu dieselben Werte und wird dies auch bei Wiederholung mit einem zweiten Elektrolyten beobachtet, so kann das Metall als *nicht passiv* bezeichnet werden. Die in den verschiedenen Elektrolyten zu beobachtenden unterschiedlichen Werte dieses Metalls — entsprechend Punkt 2 — sind durch die Potentialbildung bedingt.

Nun zeigt sich vielfach, dass ein solches „nicht passives" Metall sich in einem *ganz speziellen Elektrolyten*, z. B. in einer konzentrierten Säure, unerwartet passiv verhält. Diese Erscheinung rührt allein von der Einwirkung des Elektrolyten auf die Elektrode, d. h. *von der speziellen Kombination:* Elektrode/Elektrolyt her und kann am besten als *„äussere Passivität"* bezeichnet werden[169]).

Zum Versuch einer Erklärung der Passivität haben wir somit eine Abgrenzung in: *innere Passivität, äussere Passivität* und *Passivitätslosigkeit.*

Innere Passivität: Nach den Messungen sofort nach dem Giessen und nach 24 Stunden zu schliessen, scheint diese Art der Passivität einer inneren, durchgehenden Umwandlung zu entstammen. Durch Schmirgeln wird oft wieder ein etwas aktiveres Potential erzielt, doch meist nicht das hohe, direkt nach dem Giessen gemessene. *Das letztere ist aber oft noch eine Stunde nach dem Giessen nahezu gänzlich vorhanden.* Das scheint zu beweisen, dass diese Art der Passivität nicht auf einer Oxydhaut beruhen kann.

Ebenfalls gegen die Erklärung mit Hilfe einer Oxydhaut sprechen die Versuche mit Legierungen und Amalgamen. Durch Mischen eines nach der inneren Art passiven Metalls mit einem zweiten Metall wird die Passivitätserscheinung zurückgedrängt oder ganz behoben. Hand in Hand damit zeigen die Legierungen an den entsprechenden Stellen mehr oder weniger grosse Unterschiede zwischen sofortiger und späterer Messung (vgl. Al-Sn-Legierungen, S. 93 ff., ferner Mg-Pb- und Mg-Sn-Legierungen, S. 117 ff.).

Nach den Versuchsergebnissen könnte somit die innere Passivität folgendermassen gedeutet werden: Das Metall erleidet nach dem Giessen in mehr oder weniger langer Zeit eine *innere Umwandlung*, die das Metall an der Entfaltung der ihm zukommenden elektrochemischen Eigenschaften hindert. Diese innere Umwandlung scheint molekularstruktureller Art zu sein. Die Annahme, dass die im Hg gelösten, d. h. überhaupt die flüssigen Metalle einatomiges Molekulargewicht haben, ist bekannt. Sehr wahrscheinlich kommt nun *nur den aus einatomigen Molekülen bestehenden Metallen das volle Potential zu*, während die Metalle im festen Zustande mehr oder weniger (je nach Art) *mehratomige* Moleküle bilden, was das Potential herabdrückt und sich in Form von innerer Passivität äussert. Ein Analogon bietet das Verhalten von Sauerstoff und Wasserstoff in ein- resp. zweiatomigem Zustande.

Diese innere Umwandlung kann gestört (die Passivität also vermindert) werden 1. oberflächlich, durch Einwirkung einer Lösung oder durch mechanische Beeinflussung, 2. durchgehend, durch Legieren des Metalls mit einem zweiten Metall. Da unter 1. die Umwandlung nur an der Oberfläche gestört wird, bildet sich diese nach Auf-

[169]) Ein typischer Fall ist das von Nernst beschriebene Beispiel der anodischen Auflösung des Goldes in Cyankalium; *Nernst:* Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 857.

hören der Störung (Schmirgeln etc.) mehr oder weniger sofort wieder zurück. Bei 2. wird anscheinend in gewissen Konzentrationsbereichen der Legierungsreihe die Umwandlung nach dem Giessen durch die Beimengung des zweiten Metalls behindert (vgl. Sn-Sb-Legierung Fig. 39, S. 81; Al-Sn-Legierung Fig. 48 ff., S. 95 ff.).

Die *äussere Passivität* entspringt lediglich einer subjektiven Beeinflussung von bestimmten Elektroden und bestimmten Elektrolyten aufeinander. Allem Anschein nach bildet sich in diesen Fällen über die sonst aktive Elektrode eine Schicht, *die sie sonst nicht besitzt*, die sie jedoch *in diesem Moment* an ihrer wahren Betätigung hindert. Diese Erscheinung kann darum durch Schmirgeln der Elektrode unter dem Elektrolyten bis zu einem gewissen Grade behoben werden, sie wird aber, da ja die Tendenz bei der speziellen Kombination Elektrode Elektrolyt dazu gross ist, sofort wieder rückgebildet.

Unübersichtlich ist die Sache oft dadurch, weil die Auswirkungen der beiden Arten der Passivität in mancher Hinsicht einander ähnlich sind und weil beide Arten vielfach gemeinsam vorkommen. Aus diesem Grund erschien die „Passivität" — allgemein gesprochen — oft fast unerklärlich. Erst die Trennung in die beiden Hauptvorgänge macht sie verständlicher.

C. Potential der binären Legierungen.

I. Allgemeines.

Nach meinen Beobachtungen und den daraus entstandenen Erfahrungen kann das Kurvenbild einer Legierung und damit auch die aus den Resultaten gezogene Folgerung rein äusserlich von drei Umständen abhängen; diese sind:

1. Die Unsicherheit solcher Messungen im allgemeinen[170]).
2. Die subjektive Beeinflussung der Resultate durch die Ansichten des Autors.
3. Die Möglichkeit, über ein und dieselbe Punktreihe verschiedene Kurven zu ziehen.

Punkt 2 und 3 hängen insofern eng zusammen, als eben zur Erklärung der Ansicht gerne von der unter 3 erörterten Möglichkeit Gebrauch gemacht wird. Somit ergibt sich, dass die verschiedenen Resultate ein und desselben Autors über ein bestimmtes Gebiet recht gut miteinander übereinstimmen, während Messungen verschiedener Autoren über dasselbe Gebiet manchmal weit auseinandergehen[171]).

---

[170]) Vgl. S. 9 ff.

[171]) Bei *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, Kapitel Potential der Metallegierungen, wo des öftern die Ergebnisse verschiedener Autoren über dasselbe Gebiet in *einem* Diagramm zusammengestellt sind, lassen sich noch viele derartige Beispiele finden. Auf S. 323, Fig. 132 sind die drei Kurven von *Puschin* miteinander übereinstimmend, während die Kurve von *Laurie* anders verläuft.

Als typisches, diese drei Punkte vereinigendes Beispiel möchte ich die Messungen verschiedener Autoren über die Zink-Kupfer-Legierungen hinstellen (Fig. 68—72). Fig. 68 zeigt das von *Laurie*[172]) erhaltene Kurvenbild, Fig. 69 dasjenige von *Herschkowitsch*[173]); eine

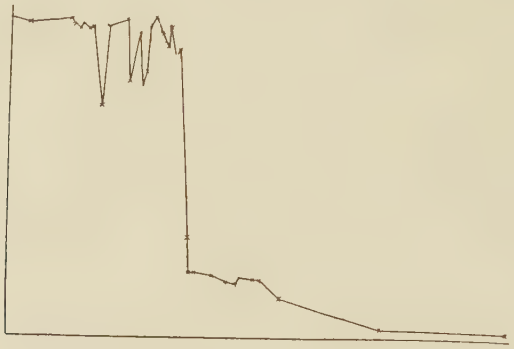


Fig. 68

Potentialkurve der Zn-Cu-Legierungen nach Laurie

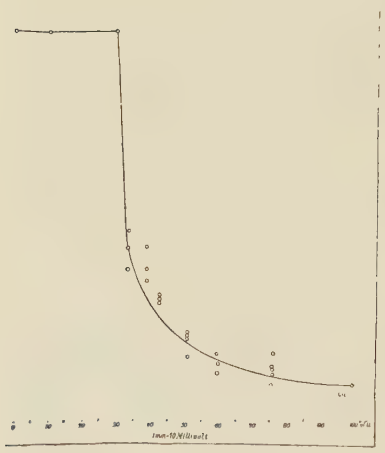


Fig. 69

Potentialkurven der Zn-Cu-Legierungen nach Herschkowitsch

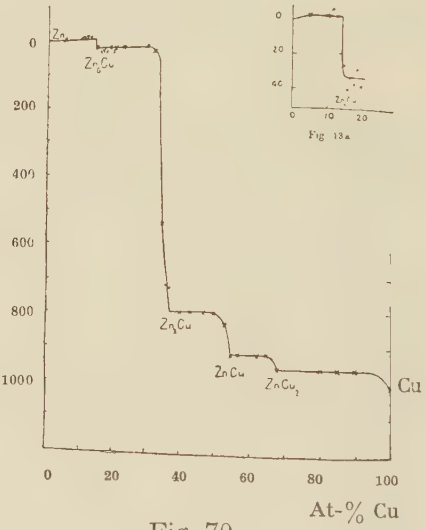


Fig. 70

Potentialkurven der Zn-Cu-Legierungen nach Puschin

[172]) L. c.
[173]) L. c.

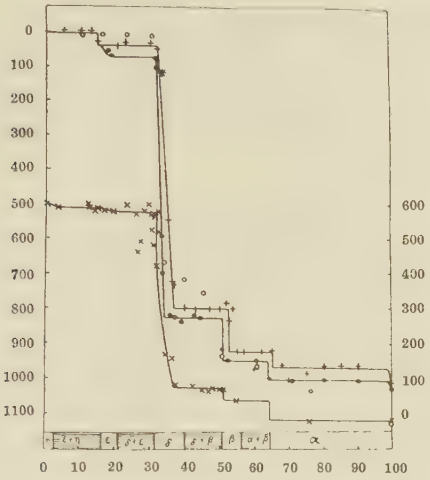


Fig. 71

Zusammenstellung und Deutung der vorstehenden Resultate durch Kremann

× Versuche von Laurie
○ „ „ Herschkowitsch
\+ „ „ Puschin
● „ „ Sauerwald

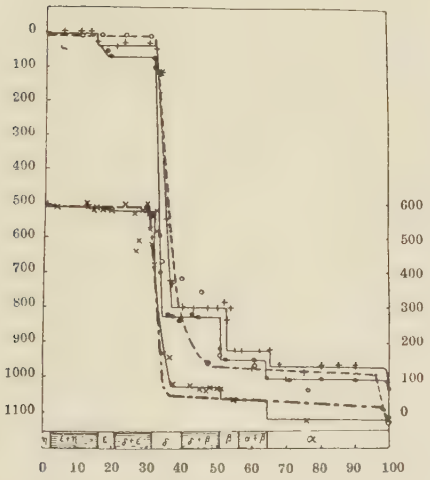


Fig. 72

Dasselbe Bild wie Fig. 71 mit den von mir eingezeichneten Kurven: — — — und —·—·—

gewisse Ähnlichkeit liegt noch vor. *Puschin*[174]), der mehr als nur *eine* Verbindung erwartet, bekommt ein anderes, merkwürdig detailliertes Bild, Fig. 70. In Fig. 71 ist die Vereinigung dieser Resultate durch *Kremann*[175]) zu sehen. Kremann formt nun die Kurven nach der Theorie der Abhängigkeit der Kurve von den Mischkristallen. Dadurch sehen die Resultate von *Laurie* und *Herschkowitsch* anders aus, als wie im Original.

Auf Grund eines Vergleichs und unter Berücksichtigung der etwas subjektiven Arbeit *Puschin*'s komme ich zur Ansicht, dass zur Annahme der detaillierten Kurvenform keine bindenden Argumente vorliegen. Wirklich bindend zeigt sich nur der Potentialsprung bei 33 At.-% Cu, denn dieser ist bei jedem Resultat vorhanden. Die *sekundär* beeintlussten Gebiete vor und nach diesem Sprung, die *Puschin* mit einzelnen Abstufungen erklärt, kommen bei *Laurie* und *Herschkowitsch* recht gut zur Geltung (Fig. 68 und 69).

Mit demselben Recht, wie die detaillierte Kurve, kann über die Resultate auch eine Kurve gezogen werden, welche deutlich auf die prinzipielle Form Typus B (Fig. 8, S. 26) hinweist. Vielleicht ist diese Deutung noch die plausiblere. Zwei solche Kurven habe ich in das Bild von *Kremann* eingezeichnet und in Fig. 72 separat wiedergegeben. Im Gebiet 35—100 At.-% Cu kommt nach dieser Ansicht die horizontale Kurvenform infolge sekundärer Einflüsse nicht augenfällig zur Geltung.

Zur Deutung der Potentialkurven von Legierungen sei hier das auf Seite 25 prinzipiell Gesagte wiederholt:

Ohne Rücksichtnahme auf das Konstitutionsdiagramm einer Legierung, also lediglich *bei objektiver Betrachtung* der Resultate der Potentialmessungen, d. h. ohne irgendwelche weitere Überlegung oder einen Versuch, die Resultate in Einklang mit der Konstitution oder mit einer Theorie zu bringen, können sämtliche Kurven vorerst auf eine der zwei typischen Formen zurückgeführt werden:

1. *Typus A:* Die Potentialkurve zeigt stets das Potential der unedleren Komponente bis nahe an die Grenze, da kein unedleres Metall mehr vorhanden ist, um dann steil abzufallen bis auf das Potential der edleren Komponente. Dieses wird erst mit vollständiger Abwesenheit des unedleren Metalls erreicht, Fig. 73.

2. *Typus B:* Die Potentialkurve weist einen oder mehrere Sprünge auf; vor und nach diesen Sprüngen verläuft die Kurve horizontal. Hierbei wird aber, wie unter 1., das edlere Potential erst im letzten Moment erreicht. Fig. 74.

Gehen wir weiter und ziehen wir nunmehr auch die bei den einzelnen Messungen *gemachten Beobachtungen* sowie einen genauen *Vergleich mit dem Konstitutionsdiagramm* in den Kreis unserer Betrachtungen und versuchen wir schliesslich, die Resultate mit diesen

[174]) L. c.

[175]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 132.

Faktoren in Einklang zu bringen resp. zu erklären, so werden wir zu nachstehenden Überlegungen geführt:

Bei der Kurvenbildung spielen stets zwei Faktoren eine Rolle:

1. Die *primären Einflüsse* der Legierung, mit anderen Worten die Konstitution derselben.

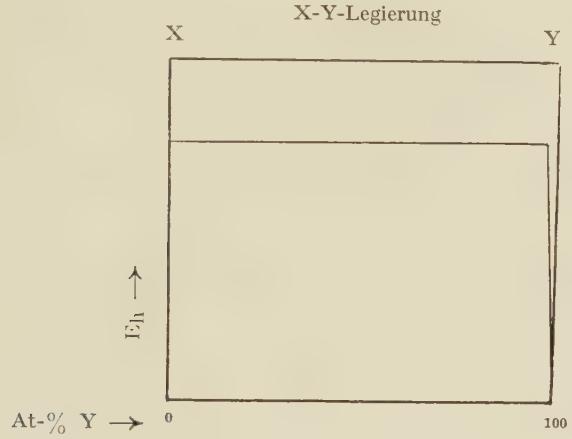


Fig. 73

Typus A

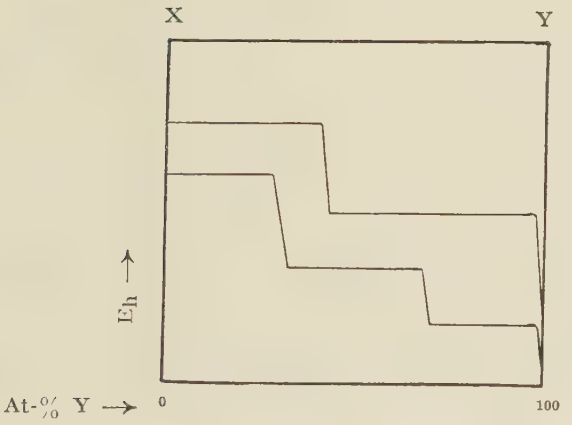


Fig. 74

Typus B

2. Die *sekundären Einflüsse*, als da sind: Passivität, Polarisation, lokale Vorgänge (z. B. Bildung von Lokalelementen). Also Einflüsse, die mit der Konstitution direkt nichts zu tun haben.

Nur die primären Einflüsse bedingen die erwähnten Kurventypen A und B, und zwar bedingen sie *nur diese* und *keine anderen* Kurvenformen.

Die sekundären Einflüsse können die stets vorhandene primäre Kurve verändern und auch unkenntlich machen, jedenfalls ergeben diese meist uninteressante und oft willkürliche Resultate, die nur indirekt mit der Legierung in Beziehung gebracht werden können.

Für Untersuchungen der vorliegenden Art interessieren somit nur die primären Einflüsse, und darum ist es nötig, die sekundären möglichst zu eliminieren. Die letzteren kommen nurmehr zur Diskussion der Potentialbildung im allgemeinen und der Passivität im speziellen in Betracht.

Nach meinen wie nach früheren Resultaten zu schliessen, dürfte die bereits öfters erwähnte Theorie über das Potential von Legierungen nur in gewissen Punkten richtig sein. Nach den besagten Resultaten möchte ich aber folgende Schlüsse ziehen:

Bei einer binären Legierung kommen zunächst nur zwei Potentiale in Betracht: das der unedleren und dasjenige der edleren Komponente. Ein drittes, also ein *neues Potential* kann *einzig und allein durch einen neuen Stoff*, d. h. eine *chemische Verbindung* hervorgerufen werden. Somit gelangen wir zur Definition der beiden Kurventypen A und B wie folgt:

1. Typus A.

Eine Legierung, deren Komponenten *keine Verbindung* miteinander bilden, *zeigt stets das Potential der unedleren Komponente* bis nahe zu deren vollständigen Abwesenheit; hier fällt die Kurve mehr oder weniger steil nach dem Potential der edleren Komponente, d. h. *gleichgültig, ob heterogene Gemenge, homogene Mischkristalle resp. feste Lösungen oder mechanische Gemenge vorliegen, verläuft die Kurve stets horizontal.*

Demnach wäre also nicht, wie bisher angenommen wurde, das Potential abhängig vom Vorkommen fester Lösungen resp. homogener Mischkristalle. Dies beweisen viele Fälle. Bei den Resultaten habe ich dies jeweilen vermerkt; ich möchte hier nur auf die Kurven der Pb-Sb- und der Sn-Sb-Legierungen hinweisen, wo der Potentialabfall an der erwarteten Stelle[176]) bei fremden wie bei meinen Resultaten nicht eintrifft.

Meistens deutet man den Potentialabfall von 90—100 At.-% Sb bei den Sn-Sb-Legierungen als Abhängigkeit von dem Vorhandensein fester Lösungen. Dies ist aber ein grober Fehlschluss, denn an dieser

[176]) Man vergleiche die Kurvenbilder mit dem zugehörigen Konstitutionsdiagramm.

Stelle befindet sich ja *sowieso immer* ein Potentialabfall, und zwar ein mehr oder weniger steiler. Wäre diese Annahme richtig, so müsste *jede* Legierung an dieser Stelle feste Lösungen bis zu 10 At.-% und darüber aufweisen, denn die Potentialkurve jeder Legierung zeigt im Konzentrationsbereich 90—100 At.-% der edleren Komponente einen Sprung. Dann müsste aber bei den Sn-Sb-Legierungen nach dem Konstitutionsdiagramm auch am Anfang, also von 0—10 At.-% Sb ein Potentialabfall zu konstatieren sein. Das ist nun nicht der Fall.

Herschkowitsch[177]), der speziell die Theorie dieser Abhängigkeit vertritt, findet allerdings bei solchen Legierungen, da eine feste Lösung vermutet wird, auch zu Beginn der Kurve einen kleinen Abfall. Diese Resultate bewegen sich jedoch meist unterhalb 10 Millivolt. Solche Werte sind aber niemals massgebend[178]), darum dürften die Ergebnisse *Herschkowitsch*'s subjektiver Natur sein. Derartige Unterschiede können z. B. leicht durch verschieden lange Lagerung der Versuchselektroden entstanden sein.

Durchgehen wir das Kapitel: „Potential der Metallegierungen" in *Guertlers* Metallographie[179]), so finden wir eine sehr grosse Zahl von Kurven, welche dort, wo die Konstitution feste Lösungen resp. homogene Mischkristalle aufweist, horizontal verlaufen. Das unerwartete Resultat wird jeweilen mit irgendeiner Ausrede abgetan oder auch gar nicht besprochen. Von diesen seien erwähnt: Die Metallpaare Mg-Cd, Cd-Ag, Pb-Bi, Pb-Te, Sb-Bi, Ag-Zn und Hg-Zn. Solche Beispiele lassen sich noch viele finden, bei keinem derselben deutet die Kurve auf homogene Mischkristalle, obwohl solche mit andern Methoden mit Sicherheit in mehr oder weniger grosser Ausdehnung festgestellt worden sind. Das Fehlen eines Anzeichens wird auch oft damit erklärt, dass das Potential der Mischkristalle zu nahe dem andern Potential liege und darum nicht zur Geltung komme.

Bei einigen Resultaten in der besagten Zusammenstellung von *Guertler* verläuft die Kurve nicht ganz horizontal, was ohne weiteres mit dem Vorhandensein fester Lösungen in Einklang gebracht werden will (z. B. bei den Pb-As- und Mg-Cd-Legierungen), *trotzdem der Höhenunterschied die Fehlergrenze der beschriebenen Versuchsanordnung nicht übersteigt.* Darum möchte ich diese Abstiege lieber als Zufall bezeichnen; auch hier gilt das oben Gesagte betreffend Lagerung der Elektroden.

Schliesslich wird in gar manchen Fällen über eine Reihe ziemlich willkürlicher Resultate eine Kurve gezogen, die das Potential der homogenen Mischkristalle zeigen soll (z. B. bei den Ag-Cd-Legierungen). Über dieselben Punkte liesse sich indessen mit gleichem Recht noch manch andere Kurve ziehen.

---

[177]) *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 123 ff.; vgl. auch Fig. 69, S. 128 meiner Abhandlung.

[178]) Vgl. S. 9 ff.

[179]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 38—381.

Bei genauem Zusehen sind die für den Zusammenhang der Kurve mit den festen Lösungen als „beweisend" gefundenen Fälle stets auf *sekundäre Einwirkungen* zurückzuführen, insbesondere darum, weil es nicht erwiesen ist, ob jeder Autor eine Belastung der Elektroden peinlichst vermieden hat. Folglich treten Polarisation und Passivität in den Vordergrund. — Nur zu Vergleichszwecken kann eine Messung mit definiert belasteten Elektroden beigezogen werden.

Dieser Ursache wegen ist es auch ein Fehler, aus der *Steilheit* des Potentialabfalls irgendwelche Schlüsse zu ziehen. *Ein Abstieg ist theoretisch stets senkrecht*, jedoch infolge sekundärer Einflüsse fällt er praktisch immer nur *mehr oder weniger steil* aus. So ist auch die von den einzelnen Autoren und von mir beobachtete verschiedene Steilheit der Sn-Sb-, sowie der Zn-Sb-Kurve (vgl. Seite 79—92 und Seite 123—124) zu erklären. Und nicht etwa mit festen Lösungen.

Hier wäre folgendes beizufügen: Angenommen, eine Legierungsreihe ergebe eine Kurve nach Typus A. Je näher wir nun gegen die Konzentrationsgrenze 0% der negativeren Komponente kommen, um so mehr ist die Tendenz vorhanden, das negative Potential zu verlassen und dem edleren Wert zuzustreben. *Dieser Tendenz wird nun* je nach den Versuchsbedingungen *mehr oder weniger* oder auch gar nicht *nachgegeben*. So zeigen z. B. die Messungen mit H_2SO_4 im allgemeinen weniger steile Kurven, d. h. die Anwesenheit der negativeren Komponente genügt unter diesen Verhältnissen schon in einer verhältnismässig noch grossen Konzentration nicht mehr, um *ihr* Potential zu behaupten, z. B. schon von 10 At.-% an abwärts, während sie dieses in einem basischen Elektrolyten bis zu vielleicht 3 At.-% behaupten kann. Dies ist ein deutlicher Beweis, dass die eben erwähnte Erscheinung der verschiedenen Steilheit rein sekundärer Natur ist und *mit der Konstitution der Legierung nichts zu tun hat.*

Wie leicht man Fehlschlüsse machen kann, zeigen die Resultate der Pb-Sb-Legierungen gemessen mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 (Fig. 32, Seite 71), die Enden der Kurven der Pb-Sn- und Sn-Sb-Legierungen gemessen mit NaOH (Fig. 34 und 36, Seite 74/75, resp. Fig. 43—46, Seite 88 90), sowie sämtliche Kurven der nicht amalgamierten Al-Sn-Legierungen Fig. 48 ff., Seite 95 ff.). Solche willkürliche Kurven lassen sich auch unter den von *Guertler*[180]) zusammengestellten Resultaten in grosser Zahl finden. Als Typus einer solchen, sekundären Einflüssen entstammenden Kurve möchte ich Fig. 32, Seite 71 hinstellen.

Dass durch sekundäre Einflüsse hervorgerufene, willkürliche Resultate manchmal mehr oder weniger mit den vermuteten Gebieten von festen Lösungen in Beziehung gebracht werden können, ist leicht verständlich. Auch hierfür liegen Beispiele vor. Kurven, bei denen bei näherer Betrachtung die sekundäre Natur augenfällig ist, die aber nichtsdestoweniger mit Mischkristallreihen und gar oft auch mit

[180]) L. c.

mehreren, sehr unwahrscheinlichen Verbindungen erklärt werden, sind z. B. diejenigen der Metallpaare: Ag-Zn, Ag-Mn, Se-Sb, K-Sn, Na-Sn, Na-Bi, Pb-As, Pb-Te, Pb-Tl, K-Zn, Cu-Al und andere mehr.

Bei einigem Einblick kann man die Metalle trennen in erstens solche, die in Legierungen wahrscheinlich keine oder nur wenig sekundäre Resultate ergeben, und zweitens solche, die in Legierungen mit Bestimmtheit ein stark sekundäres, also willkürliches Kurvenbild zeigen werden. Zu den ersteren gehören z. B. Ag, Pb, Cu, zu den letzteren K, Na, Mg, Al, Sn.

Eine Hindeutung auf den sekundären Charakter der Kurve wird aber bei den erwähnten Resultaten[181]) an verschiedenen Stellen gegeben, und zwar da, wo eine Erklärung sonst unmöglich wäre. Allerdings wird niemals direkt der Begriff „sekundär" angewandt. So wird beispielsweise bei den Bi-Sb-Legierungen von „Passivierungserscheinungen" und bei der Al-Mg-Reihe von einer „nicht zu übersehenden Fehlerquelle" gesprochen.

Doch der grösste Teil der Fehlresultate wird unter dem Sammelnamen *Deckschicht* abgetan. Es ist sehr wohl erklärlich, dass zu positiv ausfallende Werte einer edleren Deckschicht entstammen. Diese Deckschicht kann z. B dadurch entstehen, dass beim Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyt zuerst nur der unedlere Teil der Oberfläche angegriffen wird, so dass alle an der Oberfläche befindlichen Partikel der unedleren Komponente verschwinden und nur eine Schicht der edleren zurückbleibt. *Ostwald*[182]) hat als erster die Idee der Deckschichtbildung aufgeworfen.

Ebenso erklärlich sind diese zu edlen Werte aber auch mit der Passivitätserscheinung, oder damit, dass die unedlere Komponente unter gewissen Umständen nicht mehr in der Lage ist, *ihr Potential voll zu behaupten* (wennschon sie dies der Theorie nach tun sollte, vgl. Seite 134), wodurch dann ein zu edles Potential gemessen wird.

Gegen die Auffassung einer Deckschicht spricht auch der Umstand, dass die zu edlen Potentiale meist *vom ersten Moment* an gemessen werden, die Deckschicht müsste also *momentan* entstehen. Das ist aber mit der Erklärung, sie entstehe durch Herauslösen der unedleren Komponente aus der Oberfläche, schwer zu vereinbaren.

Wie dem auch sei, ob wir nun eine Deckschicht, Passivität oder sonst einen Grund annehmen, jedenfalls ist die Erscheinung *sekundärer Natur* und hat mit der Legierung nur *indirekt* etwas zu tun.

Hierunter gehören wiederum die oben besprochenen Fälle der verschiedenen Steilheit der Kurven, der unerwartet positiven Resultate etc., z. B. das als typisch sekundär hingestellte Ergebnis der Pb-Sb-Legierungen in $^1/_{100}$-n H_2SO_4 (Fig. 32, Seite 71). Dieses wäre nach früherer Auffassung ein typisches Beispiel für Deckschichtbildung.

---

[181]) *Guertler*, l. c.

[182]) *Ostwald:* Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., Bd. II, 1. Teil, S. 907 ff.

Wollten wir den Begriff „Deckschichtbildung" beibehalten, so könnten wir sagen: *Deckschichtbildung ist ein Faktor der sekundären Einflüsse.*

In manchen Fällen war aber die Erklärung der Kurve mit einer Deckschicht recht unverständlich. Aus diesem Grunde versuchte man die unerwartete Form der Potentialkurve auf eine andere Ursache zurückzuführen. *Tammann* glaubt diese gefunden zu haben, indem er annimmt (wie auf Seite 24 erwähnt), dass das Potential einer Legierungselektrode abhängig sei vom vorhandenen oder fehlenden *Platzwechsel* der Atome im Raumgitter[183]). Durch diese Annahme wird das Problem jedoch nur verwickelter, denn letzten Endes weiss man nicht, *welchem* Umstand nun der oder jener Spezialfall zuzuschreiben ist. Ich möchte darum auch vom Platzwechsel keine Abhängigkeit der Kurve erwarten.

Denn, um auf den Grund zurückzugehen, es kommt bekanntlich nur einem *bestimmten Stoff* ein eigenes Potential zu — wie bereits erwähnt —, während ein *Gemisch* stets das Potential des negativsten Bestandteils zeigt. Infolgedessen ist auch von festen Lösungen resp. homogenen Mischkristallen keine Beeinflussung der Potentialkurve zu erwarten, denn logischerweise muss auch ein Metall*gemisch* dieses negativste Potential zeigen. Wenn die negativere Komponente auch als Mischkristall mit einem zweiten Metall und in Form fester Lösung in einem anderen Metall vorkommt, *so ist sie chemisch immer noch als solche vorhanden* und muss darum potentialbestimmend sein. Zu dieser Auffassung müssen wir gelangen, wenn wir die Lösungstension nicht als allein massgebend zur Potentialbildung annehmen.[184]).

Anders jedoch, wenn eine Verbindung eintritt. Dann ist die negativere Komponente, vom Moment an, wo sie gänzlich zur Bildung dieser Verbindung gebraucht wird, *nicht mehr direkt vorhanden*, sondern nur noch *der neue Stoff*, eben die chemische Verbindung dieser Komponente mit der andern. Dann wird dieser neue Stoff potentialbestimmend.

So haben wir also zwei Möglichkeiten: *horizontale Kurve:* keine Verbindung, sondern nur physikalische Gemenge, Mischkristalle, feste Lösungen oder heterogene Gemenge. *Absteigende Kurve:* Eintritt einer Verbindung.

Die Folgerung, das Fehlen einer kontinuierlich abfallenden Kurve zeige das Fehlen fester Lösungen bzw. von Mischkristallreihen an, wie diese schon öfters aus den Resultaten gezogen worden ist, dürfte darum nicht richtig sein.

---

[183]) Vgl. S. 24.
[184]) Vgl. S. 45 ff.

Das eben Gesagte führt nun zur Definition des zweiten Falles:

2. Typus B.

Die Potentialkurve einer Legierung, deren Komponenten eine oder mehrere *Verbindungen* miteinander eingehen, weist einen oder mehrere Potentialsprünge auf, und zwar an denjenigen Konzentrationsstellen, da die Verbindung eintritt.

Es ist nun wichtig, festzustellen, *an welcher Stelle* dieser Potentialsprung eintreten muss. Hierzu sind folgende Überlegungen notwendig:

a) Ein physikalisches Gemisch zweier Bestandteile zeigt, wie wir gesehen haben, stets das Potential des negativeren Teils theoretisch bis zum Moment, da die Konzentration dieses Teils in dem Gemisch gleich null wird. Hier fällt die Kurve auf das Potential des edleren Bestandteils.

b) Eine *Verbindung* zweier Komponenten einer Legierung weist stets ein Potential auf, *welches zwischen den Einzelpotentialen der Komponenten liegt*, also niemals ein höheres Potential als die negativere oder ein tieferes als die positivere Komponente.

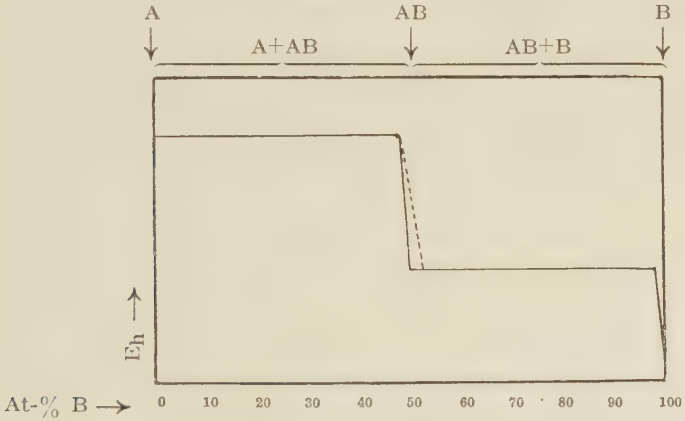


Fig. 75

Nehmen wir nun an, wir haben eine Legierung der Metalle A und B; diese mögen die äquimolekulare Verbindung AB bilden, dann muss die Kurve wie nachstehend erklärt zustandekommen (Fig. 75): von 0—50 At.-% B haben wir stets ein physikalisches Gemisch (heterogenes Gemenge oder feste Lösungen, Mischkristallreihen) von A und von AB. Von diesen beiden Komponenten ist A der negativere Bestandteil, also zeigt die Kurve dieses Potential. Gegen 50 At.-% B nimmt die Konzentration von A mehr und mehr ab, während die Verbindung AB überhand nimmt. Bei 50 At.-% B ist gar kein A mehr, sondern einzig und allein die Verbindung AB zugegen. Kurz vorher, also z. B. bei 48 At.-% B wird A, seiner geringen Konzentration wegen, das Potential nicht mehr behaupten können, folglich wird die Potential-

kurve an dieser Stelle zu fallen *beginnen*. Bei genau 50 At.-% B ist der Abfall *beendet*, und zwar auf dem Potentialwert, welcher der Verbindung AB entspricht. Gehen wir nun von 50 At.-% B weiter, so folgt eine Reihe von physikalischen Gemischen (wie oben) der Bestandteile AB und B, mit zunehmender Konzentration von B. In diesen Gemischen ist AB der negativere, B der positivere Bestandteil, folglich wird stets das der Verbindung zukommende Potential gemessen, die Kurve also wiederum horizontal verlaufen. Gegen 100% B nimmt dann die Konzentration von AB mehr und mehr ab und wir haben kurz vor 100% wieder den Moment, da die Verbindung AB ihr Potential nicht mehr behaupten kann, wo also die Kurve zu fallen beginnt. Der Abfall wird in dem Augenblick beendet sein, da die Zahl 100% B erreicht ist, und zwar selbstverständlich auf dem Potentialwert des reinen B.

Nach diesen Ausführungen muss also der theoretisch senkrechte Potentialsprung stets geneigt ausfallen, und zwar liegt der *Beginn* des Abstieges, wie die Erfahrung lehrt, *je nach den Versuchsbedingungen* 2–15% vor vollständiger Abwesenheit des negativeren Bestandteils, das *Ende* des Abstieges aber stets erst bei dem Punkt, da die Konzentration des negativeren Teils gleich Null ist (vgl. Seite 78). Der Beginn des Abstieges kann also nach den Verhältnissen seine Lage ändern, weniger aber der Endpunkt. Wenn dieser, wie in Fig. 75 durch die punktierte Kurve angegeben, nicht an der vermuteten Stelle zu finden ist, so rührt dies stets von unüberwindlichen Fehlern bei der Herstellung der Legierungen her. Oft sind eben auch bei noch so sorgfältigem Arbeiten in einer Mischung noch Spuren des negativeren Bestandteils vorhanden, die sich im Gebiet eines Potentialsprungs deutlich bemerkbar machen (vgl. Seite 33 ff. und 121).

Allgemein kann gesagt werden: das Bild einer Potentialkurve einer Legierung lässt einzig und allein auf die An- oder Abwesenheit von Verbindungen schliessen. Die Kurve gibt über weitere Faktoren der Konstitution (Eutektikum, feste Lösung etc.) keinen Aufschluss. Eine horizontal verlaufende Kurve deutet also auf Nichtvorhandensein einer Verbindung, ein Knick in der Kurve hingegen auf Anwesenheit einer solchen. *Bindend* für die Annahme einer Verbindung ist aber in erster Linie nur ein grosser und steiler Potentialsprung. Ein kleiner und besonders ein weniger steiler Abstieg kann meist auf einen sekundären Vorgang zurückgeführt werden. Manchmal entspringt jedoch ein solcher auch einer nur wenig resistenten Verbindung, so z. B. bei den Paaren Mg-Pb und Mg-Sn (S. 117 ff. und 119 ff.).

Oft ist zur besseren Beurteilung, ob eine Verbindung vorliegt oder nicht, ein Vergleich mit andern und äussern Erscheinungen notwendig, wie z. B. mit dem Leitvermögen[185]), der Thermokraft[186]), ferner mit Farbe, Festigkeit und Elastizität.

[185]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 2. Teil, S. 1 ff.
[186]) Vgl. *Bernoulli*, Jahrb. d. Rad. u. El. *9*, 270 (1912).

II. Spezielles.

Nach diesen allgemeinen Überlegungen sollen hier die von mir durchgeführten Messungen im speziellen besprochen und die Resultate im Sinne obiger Ausführungen erklärt werden:

a) Blei-Zinn-Legierungen.

Das aus den verschiedenen Messungen hervorgegangene Kurvenbild verläuft nach *Typus A*. Folglich bildet diese Legierung *keine Verbindung*. Die von dem Typus abweichenden Kurvenformen sind sekundären Einflüssen zuzuschreiben (Fig. 21 und 22, S. 55).

Die Legierung zeigt in neutralen und sauren Elektrolyten stark wechselnde Passivitäts- und bei Belastung Polarisationserscheinungen. Bei basischen Elektrolyten treten diese Erscheinungen zurück und werden die Messungen sicherer.

b) Blei-Antimon-Legierungen.

Auch die Potentialkurve dieser Legierungen entspricht dem *Typus A*, demnach *fehlt* auch hier eine Verbindung.

Die Polarisationserscheinungen zeigen sich hier in erhöhtem Masse, ebenso an bestimmten Stellen die Passivität. Besonders deutlich tritt dies bei der mit $^1/_{100}$-n H_2SO_4 aufgenommenen Kurve zutage (Fig. 32, S. 71). Diese habe ich darum auch als typisches Beispiel für eine durch sekundäre Einflüsse entstellte Kurve hingestellt.

Die Messungen mit Basen erweisen sich auch hier am sichersten, doch scheint in jedem Fall infolge irgendeiner Einwirkung das Bleipotential bei abnehmender Konzentration des Bleis je nach Umständen mehr oder weniger zurückgedrängt zu werden.

Weder die fremden noch die eigenen Resultate geben bei genauer Betrachtung einen Zusammenhang der Potentialkurve mit dem Vorkommen von Mischkristallreichen, resp. den festen Lösungen.

c) Zinn-Antimon-Legierungen.

Hier liegt eine Kurve des *Typus B* vor, und zwar muss nach dem *einen* Potentialsprung auf *nur eine Verbindung* der Komponenten geschlossen werden. Dieser Potentialsprung bewegt sich, bei oberflächlicher Betrachtung der Kurvenbilder, um 50 At.-%. Bei genauerm Zusehen und unter Berücksichtigung der fremden Resultate ergibt sich aber, dass der Potentialsprung kurz vor 50 At.-% Sb beginnt und bei 50 At.-% Sb beendet ist. Folglich muss dieser einer äquimolikularen Verbindung der Komponenten (SnSb) entsprechen.

Die Abweichungen von diesem Kurvenbild sind wiederum sekundären Einflüssen zuzuschreiben; solche machen sich bei den Sn-Sb-Legierungen in erhöhtem Masse und in sehr wechselnder Art bemerkbar.

Anscheinend zeigt das Sn eine gewisse Empfindlichkeit gegen stark basische Elektrolyte, während Sb gerade in diesen ein deutlicheres Bild gäbe, dafür aber in neutralen und besonders in sauren Lösungen unsichere Resultate liefert. Infolgedessen müssen die Resultate unter Berücksichtigung all dieser Umstände betrachtet werden.

Eine weitere Behandlung der an und für sich interessanten Einzelheiten würde hier zu weit führen. Jedenfalls ist aber die eben erwähnte typische Kurvenform hier zweifellos festzustellen (auch die unerwartete Brüchigkeit einiger Legierungen weist auf eine Verbindung).

d) Aluminium-Zinn-Legierungen.

Die Entscheidung, ob die Potentialkurve der Al-Sn-Legierungen dem Typus A oder B entspreche, fällt anfangs schwer (vgl. das auf S. 114 Gesagte). Trotzdem lässt sich bei eingehendem Studium mit ziemlicher Sicherheit *Typus A* feststellen. Demnach würden Al und Sn *keine Verbindung* bilden. Würde die aus einigen Resultaten hervorgegangene typische Form B als *im allgemeinen* massgebend betrachtet, so läge allem Anschein nach die Verbindung $AlSn_3$ vor.

Die unklaren Resultate entstammen den aussergewöhnlichen Passivitätserscheinungen des Al. Durch Amalgamation werden diese mehr oder weniger, oft wahrscheinlich auch ganz, aufgehoben, wodurch sich erheblich deutlichere Resultate ergeben. Infolgedessen ist auch den mit amalgamierten Elektroden aufgenommenen Kurven am meisten Wert beizulegen. Von diesen zeigen wiederum die Messungen mit Basen die klarsten Bilder.

Gerade beim Aluminium zeigt sich deutlich, wie die Passivitätserscheinungen durch Basen stark zurückgedrängt werden. Wenn also dadurch nicht lokale Vorgänge entgegenwirken, so sind mit solchen Elektrolyten und überdies mit amalgamierten Elektroden die sichersten Resultate dieser Reihe zu erhalten, d. h. die primären Einflüsse stehen in diesem Fall im Vordergrund.

Sekundär erfolgt allerdings, wie auch bei andern Elektrolyten, so noch verstärkt bei basischen, eine starke Wasserstoffentwicklung; jedoch sind die Messungen trotzdem recht stabil und können als bindend angesehen werden. Dies erweisen im besondern die unter Belastung vorgenommenen Messungen. Bei den Al-Sn-*Legierungen* scheint die Polarisation bedeutend zurückgedrängt zu sein, was also in erster Linie dem Al entstammen muss. Denn die Legierungen lassen bis *nahe zur vollständigen Abwesenheit des Al* eine erheblich grössere Belastung zu, als sämtliche bisher besprochenen Metallpaare. Auch die Spannungen sind bedeutend stabiler als in den vorangegangenen Fällen.

Bei Messungen sofort nach dem Giessen sind die sekundären, wenigstens die der Passivität entstammenden Einflüsse noch etwas mehr zurückgedrängt, so dass auch diese Kurve zur allgemeinen Beurteilung der Resultate Wichtigkeit hat.

Ausser zum Vergleich mit der Konstitution erheben die Al-Sn-Legierungen also noch besonderes Interesse zum Studium der Passivität. Darauf wurde bereits oben verschiedentlich eingegangen.

Die äussern Eigenschaften dieser Legierungen weisen nicht auf eine Verbindung, was ein Argument mehr wäre, um die Potentialkurve dem *Typus A* zuzuschreiben.

e) Blei-Arsen-Legierungen.

Die Kurve verläuft nach *Typus A*, so dass also die Komponenten, soweit dies experimentell zu verfolgen ist, *keine Verbindung* aufweisen dürften. In der Natur sind allerdings Pb-As-Verbindungen zu finden. Allem Anschein nach sind aber diese nicht durch blosses Verschmelzen der Komponenten herzustellen, sie sind vielmehr in der Natur auf irgendeinem andern Weg zustandegekommen. Infolgedessen bildet sich beim gewöhnlichen Legierungen lediglich ein Gemisch.

Auch hier ist eine erhebliche Abhängigkeit des Potentials vom Alter der Elektroden zu konstatieren.

f) Magnesium-Blei-Legierungen.

Hier liegt wieder ein Fall *Typus B* vor. Der Potentialsprung ist je nach Umständen verhältnismässig klein und muss an der Stelle 33 At.-% Sn gesucht werden. Das würde also einer wenig resistenten Verbindung Mg_2Pb entsprechen.

Der Unterschied zwischen sofortiger und späterer Messung ist ausgeprägt, ebenso ist das mit amalgamierten Elektroden erhaltene Kurvenbild sehr typisch.

g) Magnesium-Zinn-Legierungen.

Bei dieser Reihe fällt der Entscheid, ob Typus A oder B vorliegt, schwierig. Die fremden Messungen zeigen ziemlich deutlich B. Von den meinigen weist nur die sofort nach dem Giessen aufgenommene Kurve *mehr oder weniger* darauf hin, doch liesse sich mit gleichem Recht auch eine mehr willkürliche, sekundären Einflüssen entstammende Kurve über dieselbe Punktreihe ziehen. Die nach 24 Stunden erhaltene Kurve ergibt gar keinen Anhaltspunkt, der primäre Verlauf ist von sekundären Einwirkungen vollkommen entstellt. Mit amalgamierten Elektroden entsteht indessen eine ziemlich typische Kurve nach A, was also gegen eine Verbindung spräche. Ziehen wir in Betracht, dass die mit amalgamierten Elektroden erhaltenen Resultate im allgemeinen besonders typisch ausfallen, so muss dieser Kurve entsprechendes Gewicht beigemessen werden.

Die Legierungsreihe weist nun aber äusserlich deutlich auf das Vorhandensein einer Verbindung hin (Reaktion beim Zusammenschmelzen, schwarzes an der Luft zerfallendes Produkt)[187]). Demnach

[187]) Vgl. S. 119 u. 121.

scheint also doch eine Verbindung vorzuliegen. Doch dürfte diese nur wenig resistent sein.

h) Zink-Zinn-Legierungen.

Die Potentialkurve der Zn-Sn-Legierungen erweist deutlich die Form *Typus A*, also liegt *keine Verbindung* vor. Viel Anlass zu weiteren Beobachtungen geben diese Legierungen indessen nicht.

i) Zink-Antimon-Legierungen.

Hier liegt wiederum offensichtlich eine Verbindung vor. Der Potentialsprung muss bei ca. 50 At.-% Sb gesucht werden[188]), so dass die Verbindung Zn-Sb vorläge. Auch die grosse Sprödigkeit spricht für eine Verbindung.

D. Von der Amalgamation.

Die vorliegende Arbeit kommt mit den Versuchen über das elektrochemische Verhalten der Amalgame, als dem Spezialgebiet der Legierungen, in enge Berührung. Da sie sich jedoch nicht die Aufgabe stellt, näher auf dieses Gebiet einzugehen, so sei hier vor allem auf die im geschichtlichen Teil zitierten Arbeiten (S. 19 ff.) und im speziellen auf die Zusammenstellung der Theorie wie der Resultate bei *Guertler*[189]) hingewiesen und im weiteren nur das Wesentliche meiner Resultate und die daraus gezogenen Folgerungen hervorgehoben.

Nach hergebrachter Ansicht hat ein Amalgam allgemein ein nur wenig niedrigeres Potential als dasjenige des im Hg gelösten Metalls (natürlich wenn dieses negativer als Hg ist, was auch meist zutrifft). Diese Auffassung ergibt sich zwangsweise durch den Umstand, dass das Metall in Hg *gelöst* ist und durch die damit verknüpfte Annahme, das Potential des in Lösung befindlichen Metalls sei infolge der geringer gewordenen — d. h. nach dem Auflösungsprozess noch übrigbleibenden — Lösungstension desselben etwas zurückgegangen.

Die Versuche lehren jedoch meist *anderes:* Das Potential eines amalgamierten Metalls ist, nicht nur bei meinen Resultaten, sondern auch bei vielen früheren, fast stets *höher* als dasjenige des reinen Metalls. Die verschiedenen Autoren haben jedoch immer versucht, das unerwartete Ergebnis irgendwie mit der Theorie zu vereinbaren und stellten das zu hohe Resultat meist mit einer Ausflucht als nicht richtig hin oder formten dasselbe nach der Theorie.

Ungeachtet aller Ansichten habe ich meine Resultate so wiedergegeben, wie sie sich zeigten (vgl. Tab. 3, S. 43). Ich bekomme *in jedem Fall* durch die Amalgamation ein höheres Potential, auch bei den in

[188]) Vgl. S. 124.

[189]) *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 61 ff. und S. 175 ff.

der vorliegenden Arbeit nicht vermerkten Metallen, z. B. bei Zn (die einzige Ausnahme bei $Sn_{amalg.}$ in NH_4NO_3 kann nicht als bindend angesehen werden, da der Unterschied zu klein ist). Nach den Ergebnissen, und besonders auch unter Berücksichtigung der mit amalgamierten *Legierungen* erhaltenen Resultate (S. 87 und 93 ff.), möchte ich nachstehenden Schluss ziehen:

Das von den Legierungen Gesagte gilt naturgemäss in gleichem Sinn auch für die Amalgame. Allem Anschein nach zeigt *jedes* Metall mehr oder weniger innere Passivität. Diese wird zurückgedrängt, wenn sich das Metall in fester Lösung, und gänzlich *behoben*, wenn es sich in *flüssiger* Lösung in einem andern Metall befindet[190]). D. h. befindet sich ein Metall in flüssig gelöstem Zustand in einem andern Metall, *so kann die Passivierungserscheinung an demselben nicht auftreten*, denn die Passivierungsumwandlung tritt, wie wir gesehen haben, erst nach dem Giessen, also nur in festem Zustand auf[191]). Ist das flüssig gelöste Metall das negativere der beiden, so muss somit, nach den unter C. (S. 129 ff.) entwickelten Anschauungen, sein *volles, negatives Potential* zur Geltung kommen. *Dies haben auch sämtliche der erwähnten Versuche bewiesen*, im speziellen diejenigen mit amalgamierten Legierungen.

Bei den amalgamierten binären Metallegierungen befinden sich *zwei* Bestandteile in flüssiger Lösung im Hg; von deren Potentiale zeigt sich restlos dasjenige des negativeren Metalls, als dem negativsten Bestandteil des ganzen Gemisches (vgl. S. 136). Bilden die beiden Komponenten der Legierung eine Verbindung, so liegt eben die amalgamierte, d. h. die gelöste *Verbindung* vor, und wenn *kein* unverbundenes negativeres Metall mehr in der Lösung zugegen ist, so ergibt sich selbstverständlich das Potential dieser Verbindung.

Im amalgamierten Metall liegt aber an der Oberfläche stets eine flüssige Lösung vor, so dass die Resultate vollauf begründet sind. Somit kann gesagt werden: *das amalgamierte Metall zeigt sein wahres Potential* (natürlich wenn es negativer als Hg ist). Weist ein Metall nur wenig oder sozusagen keine innere Passivität auf, so wird der Unterschied zwischen dem Potential des nicht amalgamierten und demjenigen des amalgamierten Metalls ein kaum messbarer sein, sind die Passivitätserscheinungen jedoch gross, so wird auch der besagte Unterschied gross sein. Im günstigsten Fall, dem Fall der vollkommenen Passivitätslosigkeit, wird sich zwischen den beiden Messungen *kein* Unterschied zeigen; niemals aber weist die amalgamierte Elektrode ein niedrigeres Potential als die nicht amalgamierte auf. *Somit kann aus dem Unterschied zwischen dem Potential des nicht*

---

[190]) Vgl. *Alexejew:* Wied. Ann. 28, 305; *Herschkowitsch:* Z. ph. Ch. *27*, 134 (1898).

[191]) Dass dies mit der Annahme, die Metalle seien im Hg in Form von einatomigen Molekülen vorhanden, während sie im festen Zustand je nach Art mehr oder weniger mehratomige Moleküle bilden, zu erklären sei, wurde auf Seite 126 erörtert. Vgl. hierzu: *Le Blanc:* Elektrochemie, 8. Aufl., S. 190 (Oskar Leiner, Leipzig 1921).

amalgamierten Metalls und demjenigen des amalgamierten direkt auf den Grad der inneren Passivität dieses Metalls geschlossen werden.

Ein *tieferes* Potential als dasjenige des in Hg gelösten Metalls kann höchstens durch eine *Verbindung* dieses Metalls mit dem Hg hervorgerufen werden[192]). Eine solche wird aber beim bloss oberflächlichen Amalgamieren kaum entstehen, jedenfalls aber nicht als homogene, somit also auch niemals als *massgebende* Oberfläche erscheinen. Denn solange, als noch Spuren des negativeren — nicht in Verbindung getretenen — Metalls in der Lösung enthalten sind, was an der Oberfläche stets zutrifft, solange wird sich auch das volle Potential dieses Metalls behaupten.

---

[192]) Vgl. das auf Seite 137 ff. Gesagte und *Smith*, Z. anorg. Ch. *88*, S. 161 (1914); *Beckmann* und *Liesche*, Z. anorg. Ch. *89*, 171 (1914).

5. Zusammenfassung des I. Teils.

a) Allgemeines.

1. Die Hauptaufgabe dieser Arbeit lag darin, einige Reihen binärer Legierungen mit typischem Schmelzdiagramm in bezug auf ihre EMK durchzumessen.

2. Um bei den Resultaten einen möglichst klaren Überblick zu bekommen, war es notwendig, sich anhand einer Reihe von Vorversuchen zu orientieren.

3. Diese Vorversuche bestanden darin, einige reine Metalle unter verschiedenen Bedingungen auf ihr Potential zu untersuchen. Dabei wurden die Potentiale unter Anwendung verschiedener Elektrolyte, mit folgenden Bedingungen bestimmt: bei kurzer und langer Belassung im Elektrolyten, sofort nach dem Giessen und nach 24 Stunden, vor und nach dem Schmirgeln, vor und nach dem Anlassen, sowie beim Amalgamieren.

4. Dadurch hat sich erwiesen, dass es am geeignetsten ist, zu Potentialmessungen an Legierungen einige verschiedene, jedoch nur *fremdionige* Elektrolyte zu verwenden. Die *Nernst*'sche Theorie der Potentialbildung für gleichionige Elektrolyte findet somit keine Anwendung zur vorliegenden Arbeit.

b) Potential der binären Legierungen.

1. Es wurden die Potentiale von neun Legierungsreihen in Abhängigkeit von stufenweise veränderter Konzentration der Legierungskomponenten gemessen.

2. Die Messungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, als da waren: Messung ohne und mit Strombelastung, unter Anwendung folgender Elektrolyte: 1-n KCl, 1-n NH_4NO_3, $^1/_{100}$-n H_2SO_4, $^1{}_{10}$-n NaOH, 2-n NaOH und für einige orientierende Versuche mehrere andere Elektrolyte. Bei Messung mit Belastung wurde stets erstmals eine Stromdichte von ca. 1 MA/cm² eingestellt, nachher jeweilen, wo dies möglich war, ausserdem eine grössere, im Durchschnitt 25 MA/cm², im Maximum 100 MA/cm².

3. Die Resultate konnten auf zwei prinzipielle Fälle zurückgeführt werden:

Erstens: Es wird über den ganzen Konzentrationsbereich stets das Potential der negativeren Komponente gemessen; erst kurz vor vollständiger Abwesenheit der negativeren Komponente beginnt das Potential zu fallen, um erst mit 100% der edleren Komponente den

Wert der letzteren zu erreichen. Diese Kurvenform wurde *Typus A* genannt. Ein Vergleich mit dem Konstitutionsdiagramm zeigt, dass sie bei sämtlichen Legierungen, deren Komponenten keine Verbindung miteinander eingehen, auftritt.

Zweitens: Die Kurve weist einen oder mehrere Sprünge auf; vor und nach denselben verläuft sie horizontal. Hierbei wird aber, wie unter erstens, das edlere Potential erst mit vollständiger Abwesenheit der unedleren Komponente erreicht. Diese Kurvenform wurde *Typus B* genannt. Diese Kurvenform tritt bei Legierungen auf, deren Komponenten eine oder mehrere Verbindungen miteinander eingehen.

4. Die von diesen prinzipiellen Fällen abweichenden Kurven wurden auf Einflüsse sekundärer Art, als da sind Passivität, Polarisation, lokale Vorgänge, zurückgeführt.

5. Die Potentialkurve einer Legierung gibt somit nur Anhaltspunkte über die An- oder Abwesenheit von Verbindungen zwischen den Legierungskomponenten, sie sagt indessen über die physikalische Zusammensetzung (Mischkristalle etc.) nichts aus.

c) Passivität.

1. Auf Grund der unter *a* erklärten Vorversuche konnte die Passivitätserscheinung eingeteilt werden in *innere Passivität* und *äussere Passivität.*

2. *Innere Passivität* entstammt einzig und allein dem Metall selbst. Sie scheint auf einer durchgehenden, inneren Umwandlung des Metalls zu beruhen. Diese Umwandlung hindert das Metall an der Entfaltung der ihm zukommenden Eigenschaften.

3. *Äussere Passivität* entstammt anscheinend einer durch die Kombination eines bestimmten Metalls mit einem bestimmten Elektrolyten momentan hervorgerufenen Deckschicht, welche das sonst aktive Metall *in diesem Moment* an seiner wahren Betätigung hindert.

4. Beide Arten der Passivität treten vielfach gemeinsam auf, wodurch die resultierende Passivitätserscheinung als solche unerklärlich erscheint. Erst die Trennung in die beiden Hauptvorgänge macht sie verständlicher.

II. Teil.

Beitrag zur Bestimmung des Aluminiumpotentials.

1. Geschichtliches.

Infolge der Schwierigkeit, das Potential des Aluminiums zu bestimmen und überhaupt dessen elektrochemisches Verhalten zu ergründen, besteht über dieses Gebiet eine sehr grosse Zahl von Abhandlungen. Eine Zusammenstellung derselben, die bereits mit dem Jahr 1854 beginnt, findet sich in den Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft[193]), ähnlich derjenigen der im I. Teil behandelten Arbeiten. Ich begnüge mich darum mit dem Hinweis auf diese Zusammenstellung und nenne hier noch die seither erschienenen Arbeiten. Nach dem heutigen Stand der Dinge sind es gerade die letzteren, die Interesse verdienen, während die älteren als überholt gelten können.

Trotz der grossen Zahl der Abhandlungen herrscht über dem Gebiet auch heute noch ein ziemlich tiefes Dunkel. Das zeigen die von den einzelnen Autoren veröffentlichten Resultate, die zum Teil in sehr weiten Grenzen auseinandergehen, manchmal sogar in solchen, die das Zehn- bis Hunderttausendfache der sonst üblichen, erlaubten Fehlergrenzen betragen. Es dürfte darum angebracht sein, hier neben der geschichtlichen Zusammenstellung einige Resultate vergleichend einander gegenüberzustellen.

Von den früheren Untersuchungen sei erwähnt, dass schon 1886 *Laurie*[194]) und 1892 *Nernst* und *Tammann*[195]) behaupteten, das Potential des Aluminiums müsse zwischen denjenigen von Magnesium und Zink liegen. Auch *Neumann*[196]) findet bereits 1894 Werte in der Grössenordnung von $E_h = -1{,}326$ Volt.

Viel Kopfzerbrechen hat die *Passivitätserscheinung* beim Aluminium und die damit verbundene *Ventilwirkung* der Aluminiumelektrode in gewissen Elektrolyten verursacht — die Theorien zur Erklärung dieser Erscheinung sind mannigfaltig. Hier ist es namentlich *Günther-Schulze*[197]), der in zahlreichen Arbeiten Klarheit zu verschaffen sucht. Derselbe Autor zeigt auch die Neigung, verschiedene diesbezügliche Arbeiten anzugreifen. So wendet er sich in seiner Abhandlung „Die elektromotorische Gegenkraft des Aluminiums“[198]) gegen die Anschauungen von *Greene*[199]) und *Fitch*[200]). In neuerer Zeit hat

[193]) Abhdlg. d. d. Bunsen-Ges., II, S. 60 und Nachträge.
[194]) Phil. Mag. (5) *22*, 213 ff. (1886).
[195]) Z. ph. Ch. *9*, 10 (1892).
[196]) Z. ph. Ch. *14*, 217 (1894).
[197]) Ann. phys. (4) *22*, 543; *41*, 593; *65*, 223. Phys. Z. *22*, 146. Z. Phys. *6*, 237. Z. El.-Ch. *28*, 126 u. a.
[198]) Phys. Z. *22*, 146—148 (1922).
[199]) Phys. Review *3*, 264.
[200]) Phys. Review *9*, 15.

Smits viel zu dieser Frage beigetragen, so z. B. in seinen Arbeiten aus den Jahren 1919—1920: „Das elektromotorische Verhalten des Aluminiums“[201]). Typisch für die Unsicherheiten in diesem Gebiet ist die sich aus den besagten Untersuchungen von *Smits* entwickelnde Debatte, die dadurch entstand, dass der letztere von *Günther*[202]) in einer, den nämlichen Titel tragenden, Abhandlung in nicht zu sehr wissenschaftlichem Ton angegriffen wird. *Smits* antwortet ihm kurz darauf in sachlicher Weise[203]), worauf dann noch zwei gegenseitige scharfe Erwiderungen folgen[204]).

Von den das Aluminiumpotential zu bestimmen suchenden Arbeiten sind noch zu nennen diejenigen von *Kahlenberg* und *Montgomery* 1919[205]), *Heyrovsky* 1920[206]), *Kremann* und *Müller* 1920[207]), *Müller* und *Hölzl* 1922[208]) sowie *Treadwell* und *Stern* 1924[209]). *Smits* veröffentlicht im Jahr 1924 wiederum eine Arbeit, diesmal unter dem Titel: „Das elektrochemische Verhalten des Aluminiums“[210]) und zusammen mit *Gerding* 1925 den zweiten Teil derselben[211]). Wiederum bezeichnend für die herrschende Unklarheit ist der Umstand, dass im selben Heft der Zeitschrift für Elektrochemie, Nr. 31 (1925), in zwei direkt aufeinanderfolgenden Abhandlungen das Potential des Aluminiums in der ersten, von *Neumann* und *Richter*[212]), zu $E_h = -0{,}845$ Volt, in der zweiten, der genannten von *Smits* und *Gerding*, zu $E_h = -1{,}43$ Volt angegeben wird.

Neumann und *Richter* bestimmen das Aluminiumpotential aus der Zersetzungsspannung des $AlCl_3$ im Schmelzfluss. Sie fussen bei dieser Bestimmung auf der berechneten Bildungswärme des AlF_3 von 251,4 cal. Ferner berechnen sie das Potential auch nach der von *Treadwell*[213]) gefundenen Zersetzungsspannung des $AlBr_3$ (1,76 Volt) und finden auf diesem Weg für das Aluminium $E_h = -0{,}860$ Volt. Ein Wert, der, wie sie sagen, recht gut zum gefundenen (oben angegebenen, −0,845) Potential stimmt. In neuerer Zeit haben

---

[201]) The electromotive behavious of Aluminium: Konionkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en. Natk. Afd. *28*, 930 (1919). Proc. Amsterdam 876 (1920); mit *de Gruyter:* Koninkl. Akad. van Wetensch. Amst. *29*, 747 (1920).

[202]) Z. El.-Ch. *27*, 293—295 (1921).

[203]) Z. El.-Ch. *27*, 523 (1921).

[204]) Z. El.-Ch. *27*, 579 (1921); *28*, 543 (1922). Ich möchte nicht verfehlen, hervorzuheben, wie komisch es wirkt, dass Smits in der ersten Antwort seinen Gegner nur noch unter dem Namen „Schulze“ zitiert, was Günther in seiner Erwiderung mit: „bitte: Günther-Schulze“ rügt!

[205]) Tr. Amer. El.-Ch. Coc. *36*, 277 (1919).

[206]) Journ. Chem. Soc. London *117*, 11, 27 und 1013 (1920); Chem. News *125*, 198 (1922).

[207]) Z. Metallkunde *12*, 289 (1920).

[208]) Z. anorg. Ch. *121*, 103 (1922).

[209]) Helv. VII 4, 627 (1924).

[210]) Z. El.-Ch. *30*, 423 (1924).

[211]) Z. El.-Ch. *31*, 304 (1925).

[212]) Z. El.-Ch. *31*, 303 (1925).

[213]) Helv. VII 4, 631 (1924).

jedoch *von Wartenberg* und *Fritzner*[214]) die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs neu bestimmt, woraus sich diejenige des AlF_3 zu 331,5 cal. ergibt. Darum dürfte der von *Neumann* und *Richter* gefundene Potentialwert zu wenig negativ sein.

Dieser Bestimmung des Aluminiumpotentiales zu $E_h = -0{,}845$ von *Neumann* und *Richter* möchte ich das Resultat von *Treadwell* und *Stern*[215]) gegenüberstellen. Mit der Begründung, dass sie für die Kette $Al|AlBr_3|KBr|Br_2Pt$ bei 100° C. eine E.M.K. von 1,76 Volt finden, welche Zahl genau mit der Bildungswärme $Al + {}^3/_2\, Br_2 = AlBr_3 + 12295$ cal übereinstimme, bestimmen die Autoren das Aluminiumpotential zu $E_h = -1{,}92$ Volt, während, wie erwähnt, *Neumann* und *Richter* von *derselben* Zahl ausgehend den Wert $E_h = -0{,}860$ Volt berechnen. Wie sich im Verlauf dieser kurzen Abhandlung herausstellen wird, dürften beide Resultate ziemlich weit vom wirklichen Wert abweichen; von den neueren Bestimmungen kommt jedoch allem Anschein nach die Zahl von *Smits* und *Gerding* ($E_h = -1{,}43$ Volt) dem gesuchten Wert näher.

Als neueste Arbeit auf diesem Gebiet wären die Untersuchungen über das Aluminiumpotential in wässerigen Lösungen von *Kahlenberg* und *French* 1925[216]) zu nennen. Ferner verdient die rein theoretische Beantwortung dieser Frage durch *Drossbach* 1926[217]) unfehlbar grosse Beachtung. Er berechnet das theoretische Aluminiumpotential zu $E_h = -1{,}33 \pm 0{,}01$ Volt.

Zur besseren Übersicht lasse ich die Resultate der erwähnten Autoren hier folgen.

---

[214]) Z. anorg. allg. Ch. *151*, 303 (1925).
[215]) Helv. VII 4, 631 (1924).
[216]) Tr. Amer. El.-Ch. Soc. *51*, sechs Seiten sep.
[217]) Z. El.-Ch. *33*, 114 (1927).

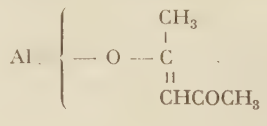
TABELLE 45.

Versuche zur Bestimmung des Aluminiumpotentiales.

Autor	Jahr	Elektrolyt	E_h in V.
Neumann	1894	1-n $Al_2(SO_4)_3$	—1,326
,,	1894	1-n $AlCl_3$	—1,301
Wilsmore[218])	1900	versch. durchschn.	—1,28
Patton	1904	$AlBr_3$/Aethylbromid 40,95%	—1,374
Kahlenberg u.Montgomery	1919	1-n $AlCl_3$	—1,373
Heyrovsky	1920	versch. durchschn.	—1,373
,,	1920	0,1-n $AlCl_3$	—1,381
Kremann und Müller	1920	0,1-n $KAl(SO_4)_2$	—1,314
,,	1920	0,1-n $KAl(SO_4)_2$	—1,352
Müller und Hölzl	1922	1-n $AlCl_3$	—1,305
,,	1922	0,1-n $AlCl_3$	—1,38
Treadwell und Stern	1924	Bildgs.wärme des $AlBr_3$	—1,92
Smits	1924	versch.	—0,77
,,	1924	,,	—1,46
Neumann und Richter	1925	$AlCl_3$ Schmelzfluss (Zers.)	0,845
Smits und Gerding	1925	Al-Acetyl-Acetonat[219])	—1,43
Kahlenberg und French	1925	versch.	—0,8
,,	1925	,,	—1,7
Drossbach	1927	berechnet	—1,33

[218]) Z. ph. Ch. *35*, 291 ff., spez. 312 (1900).

[219]) Acetylaceton, gesättigt mit Aluminium-Acetyl-Acetonat:



2. Theoretische Vorbetrachtungen.

Wollte ich die Theorien über die Bestimmung des Aluminiumpotentiales alle auseinandersetzen, so wäre ich gezwungen, die Arbeiten fast sämtlicher Autoren hier wiederzugeben, denn fast ein jeder fusst auf eigener Idee. Ich kann darum nur einige allgemein wichtige Punkte und die Möglichkeiten angeben, die zur Bestimmung des Aluminiumpotentiales führen können.

Das merkwürdige elektrochemische Verhalten des Aluminiums, verbunden mit seiner Passivitätserscheinung, hat eine Unzahl von Arbeiten an den Tag gefördert; von diesen habe ich die wichtigsten im geschichtlichen Teil zusammengestellt. Was die Theorien über die Passivitätserscheinung beim Aluminium befasst, so findet sich ein Überblick über dieselben, nebst einer kurzen Zusammenfassung über „Passivität" im allgemeinen, bei *Stern*[220]). Bis jetzt ist noch kein Entscheid gefallen über das Wesen dieser Passivität. *Günterschulze*[221]) nimmt als Ursache eine Oxydhaut an, während *Smits*[222]) diese Auffassung verwirft. Wie dem auch sei, jedenfalls ist es zur Potentialbestimmung nötig, diese Passivität zu umgehen.

Die eben erwähnten Wege, die zur Potentialbestimmung beim Aluminium führen können, sind folgende:

1. Direkte, experimentelle Bestimmung unter Überwindung der Passivität, z. B. durch Messung der Potentialdifferenz einer Kette, bestehend aus einer entsprechend präparierten Aluminiumelektrode, einem wässerigen Elektrolyten und einer Normalelektrode.
2. Bestimmung durch Messung der Zersetzungsspannung von Aluminiumsalzen; dabei kommen solche in wässeriger Lösung oder im Schmelzfluss in Betracht.
3. Rein theoretische Bestimmung, soweit die nötigen Grundlagen vorhanden sind.

Zu 1.: Es hat sich schon früh gezeigt, dass die Passivität des Aluminiums durch Amalgamation desselben anscheinend behoben wird, erhält man wenigstens mit Hilfe derselben für E_h Werte, die für eine 1-n-Lösung eines neutralen Salzes zwischen $-1{,}25$ und $-1{,}45$ Volt

---

[220]) Studie über das elektromotorische Verhalten des Aluminiums und seine Verflüchtigung als Halogenid. Ein Beitrag zur Passivität des Aluminiums. Diss. E. T. H. 1923.

[221]) Vgl. Fussnote 197.

[222]) Vgl. Fussnoten 201, 203, 210 und 211.

liegen[223]). Aus diesem Grund haben auch die meisten Autoren Versuche mit amalgamiertem Aluminium angestellt. Bereits 1894 hat *Neumann*[224]) auf diese Weise das Aluminiumpotential wie folgt bestimmt:

mit 1-n $Al_2(SO)_4)_3$ $E_h = -1{,}326$ Volt
„ 1-n $AlCl_3$ $E_h = -1{,}301$ „

welche Werte er als das wirkliche Aluminiumpotential annimmt. Dies wohl auch mit gewisser Berechtigung, wurden doch diese oder annähernde Werte seither verschiedentlich bestimmt.

Treadwell und *Stern*[225]) fanden, dass eine Überwindung der Passivität, besser gesagt eine Aktivierung des Aluminiums nicht allein durch Amalgamieren hervorgerufen wird, sondern auch durch einen Überzug mit Wood'schem Metall. Die Autoren finden für die Kette: Al|1-n KCl|Normalelektrode bei 80° C.:

mit amalgamierter Aluminiumelektrode: 1,55 Volt
mit einer mit Wood'sch. Met. überz. El.: 1,47 „
mit gewöhnlich gereinigtem Aluminium 1,11 „

Erwähnt sei hier folgendes: der Umstand, dass die Autoren als Elektrolyt 1-n KCl verwenden, deutet anscheinend auf Umgehung der *Nernst*schen Theorie hin, denn unter Berücksichtigung derselben wäre die Wahl dieses Elektrolyten nicht möglich[226]), der besagten Folgerung wegen, dass mit solchen Lösungen erhaltene Werte unsicher und zufällig seien.

Unter Annahme, die Passivität entspringe einer Deckschicht, wurde das Aluminium von mehreren Forschern auch geschmirgelt und sofort nach dem Schmirgeln dessen Potential bestimmt. Es erwies sich aber trotzdem als passiv, wennschon das Potential in diesen Fällen etwas negativer war. Man ging darum dazu über, eine schnell rotierende Aluminiumelektrode unter dem Elektrolyten mittels eines Glasstabes zu *schaben*, mit der Annahme, die passivierende Schicht könne sich auf diese Weise nicht genügend rasch nachbilden. *Müller* und *Hölzl*[227]) wollen auf diese Weise gegen Normalelektrode einen Wert von $E_h = -1{,}35$ Volt gefunden haben, während *Treadwell* und *Stern*[228]) bei einer Tourenzahl der Elektrode von 1400 Umdr./Min. $E_h = -1{,}22$ Volt angeben.

Diese Versuche sagen nichts über die vermutliche Deckschicht aus, so wenig wie die vielen übrigen Erwägungen. Die Existenz einer solchen Deckschicht dürfte allerdings auch infolge der von mir gemachten Beobachtungen in Frage gestellt sein, es lässt sich vielmehr

---

[223]) Vgl. Tabelle 45, S. 152.
[224]) Z. ph. Ch. *14*, 117 (1894).
[225]) Helv. VII, 4, 633 (1924).
[226]) Vgl. Fussnote 122.
[227]) Z. anorg. Ch. *121*, 103 (1922).
[228]) Helv. VII, 4, 633 (1924).

eine gesamte innere Umwandlung als Ursache dieser Hemmungserscheinungen beim Aluminium vermuten[229]).

Bekannt ist, dass amalgamiertes Aluminium an feuchter Luft nicht beständig ist, sondern unter Bildung von Ausblühungen, bestehend aus $Al(OH)_3$ reagiert[230]). Ebenso wird von ihm das Wasser zersetzt. Auch das sagt nichts über die vermutete Deckschicht aus, denn dies kann eine sonstige Oberflächenerscheinung sein, hervorgerufen durch Amalgamation des vorher homogenen Aluminiums.

Ohne Amalgamation, oder, wie weiter unten gesagt werden soll, ohne Legierung, sind irgendwelche Hemmungen vorhanden. Ob wir diese einer Deckschicht, einer innern Umwandlung oder dem allgemeinen Sammelnamen Passivität unterschieben, ist vorderhand gleichgültig. Jedenfalls muss diese Erscheinung beseitigt werden, welchen Wesens sie auch sei.

Zur Überwindung der Passivität wurden auch verschiedentlich *wasserfreie* Elektrolyte herangezogen[231]), seien es organische Lösungsmittel oder geschmolzene Salze, jedoch stets ohne Erfolg. Hingegen sind solche Elektrolyte mit positivem Resultat verwendet worden, besonders von den ersteren, wo es galt, an *amalgamiertem*, also sowieso aktivem Aluminium konstante und reproduzierbare Werte zu erhalten[232]), was oft mit wässerigen Elektrolyten infolge der ausserordentlich grossen Lösungstension des Aluminiums nicht zu erreichen war.

Zu 2.: Die Bestimmung des Aluminium-Potentials über die Zersetzungsspannung seiner Salze im Schmelzfluss ist vollständig unbefriedigend, wie dies die auf Seite 152 wiedergegebenen Resultate *Neumann* und *Richter*'s[233]) sowie *Treadwell* und *Stern*'s[234]) zeigen. Erstere fanden aus der Zersetzungsspannung des Fluorids $E_h = -0{,}845$ Volt, während letztere von $AlBr_3$ ausgehend $E_h = -1{,}92$ Volt berechnen.

Diese Methode ist schon allein darum unsicher und zu verwerfen, weil einerseits die Bestimmung der Bildungswärme[235]) der Aluminiumsalze sowie deren Hydratationswärme unsicher ist und andererseits die Messung der Zersetzungsspannung ebenfalls nicht sehr genau ausfällt. Ich gehe aus diesem Grunde nicht näher auf 2. ein.

Zu 3.: War die experimentelle Bestimmung des Aluminiumpotentiales bisher unsicher, so war es natürlich sehr erwünscht, auf rein theoretischem Weg diese Zahl zu ermitteln. Dies hat *Drossbach*[236]) getan und dabei den vielleicht dem wirklichen Aluminium-

---

[229]) Vgl. Tab. 32, S. 94 f., 114 und 125 ff.

[230]) Abbildungen solcher Ausblühungen finden sich bei *Guertler:* Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 227 und 228.

[231]) Z. B. *Heyrovsky*, Journ. Chem. Soc. *117*, 30 ff. (1920).

[232]) Z. B. *Smits* und *Gerding*, Z. El.-Ch. *31*, 304 ff. (1925).

[233]) Z. El.-Ch. *31*, 303 (1925).

[234]) Helv. VII, 631 (1924).

[235]) Vgl. *von Wartenberg* und *Fritzner*, Z. anorg. Ch. *151*, 313 (1926).

[236]) Z. El.-Ch. *33*, 114 (1927).

potential entsprechenden Wert gefunden. Dieser stimmt wenigstens mit einer Anzahl der bisher als wahrscheinlich richtig geltenden Messungen überein.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, will ich die vorbildliche Arbeit von *Drossbach* in ganz kurzen Zügen wiedergeben: Der Verfasser geht von der Reaktion $4\,Al + 3O_2 = 2\,Al_2O_3 + 760400$ cal aus und berechnet daraus auf Grund der Kenntnis der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer das Potential des Aluminiums. Mit Hilfe thermodynamischer Ableitungen gelangt er für diese Reaktion zu den Gleichungen:

$$Q = Q_O + 4\,q_{Al} + 3\,q_{O_2} - 2\,q_{Al_2O_3}$$
$$\Phi = Q_O + 4\,\varphi_{Al} + 3\,\varphi_{O_2} - 2\,\varphi_{Al_2O_3}$$

wo Q die Wärmetönung, Φ das thermodynamische Potential der Reaktion darstellt. Da Q bei Zimmertemperatur (rund 293° abs.) bekannt ist, Σq bzw. $\Sigma \varphi$ sich aus den spezifischen Wärmen ermitteln lassen, kann Φ bestimmt werden. Unter Benützung der Gleichung EMK $= \frac{\Phi}{n \cdot 23046}$ Volt und gleichzeitiger Berücksichtigung des zu +1,232 Volt (bez. auf $H = \pm 0$) berechneten Potentials des Sauerstoffes, ergibt sich dann das theoretische Potential des Aluminiums zu

$$E_h = -1{,}33 \pm 0{,}01 \text{ Volt.}$$

Die feststehenden Tatsachen, von denen zur Erreichung dieses Resultates ausgegangen wurde, unterstreichen die Möglichkeit, dass diese Zahl dem wirklichen Wert nahekommt.

Auf die Berechnung des Aluminiumpotentiales auf Grund der Wärmetönung der Reaktion: $^1/_3\,Al + H_2O = {}^1/_3\,Al_2\text{-}(OH)_3 + {}^1/_2H_2 + 30{,}62$ Cal, woraus sich $E_h = \frac{30{,}62}{23{,}1} = -1{,}32$ Volt ergibt[237], und auf den rund −1,74 Volt liefernden Vorgang: $^1/_3\,Al + H^{\cdot} = {}^1/_3\,Al^{\cdot\cdot\cdot} + {}^1/_2\,H_2 + 42$ Cal möchte ich nicht näher eingehen, weil für beide Fälle die Grundlagen nicht sichergestellt sind[238]).

Im nachfolgenden soll nun versucht werden, zu zeigen, dass die Bestimmung des Aluminiumpotentiales auf rein experimentellem Weg unter Anwendung wässeriger Elektrolyte möglich ist. Die Erreichung eines positiven Resultats auf diesem Wege wurde schon verschiedentlich angezweifelt; unter Berücksichtigung der im I. Teil dieser Abhandlung besprochenen Beobachtungen und der daraus gezogenen Schlüsse sollte jedoch eine derartige experimentelle Durchführung möglich sein, dies aus nachstehenden Gründen:

Erstens ist im Amalgam, wie in jeder Legierung, deren Komponenten keine Verbindung bilden, stets das dem Quecksilber bei-

[237]) Vgl. *Heyrovsky*, Z. ph. Ch. *70*, 209.
[238]) Vgl. *Stern*, Diss. E.T.H. 1923, S. 21.

gemengte Metall potentialbestimmend, natürlich, wenn dieses negativer als Quecksilber ist (vgl. S. 136 ff. und S. 143 ff.).

Zweitens kommt dieses Potential im Amalgam *voll* zur Geltung, denn die Passivität kann an dem im Quecksilber gelösten Metall nicht auftreten, da sich dieses an der Oberfläche in *flüssigem* Lösungszustande befindet (vgl. S. 126 ff. und S. 143 ff.).

Das heisst: Die mit *amalgamiertem* Aluminium erhaltenen Resultate sollten, bei richtiger Durchführung der Messungen, dem wahren Wert entsprechen. Das ist im Grund nichts Neues, denn derartige Untersuchungen wurden, wie wir gesehen haben, schon verschiedentlich vorgenommen. Es fehlte hingegen jeweilen die *Einsicht*, dass diese Messung richtig sei, und darum wurden die Resultate des öftern als unrichtig verworfen. Vergleichen wir indessen die auf *diesem* Weg von den verschiedenen Autoren erhaltenen Zahlen miteinander, so sehen wir, dass sie sich für die Bestimmung mit einer 1-n-Lösung eines neutralen Salzes alle um den Wert $E_h = -1{,}33$ Volt gruppieren und kaum mehr als 10 Millivolt davon differieren. Die auf andere Art erhaltenen Potentialwerte weichen von diesen indessen mitunter sehr weit ab.

Ist somit der Weg zur Bestimmung des Aluminiumpotentials gewiesen, so muss noch betont werden, *welches* Aluminiumpotential bestimmt werden soll. Denn nach den im I. Teil auseinandergesetzten Überlegungen (vgl. S. 42 ff., speziell S. 47) ist das jeweilige Potential in *jedem* (natürlich in jedem praktisch anwendbaren) Elektrolyten sicher, d. h. das Potential, gemessen mit einer 1-n-Lösung eines Aluminiumsalzes — bisher als Normalpotential bezeichnet —, ist keinesfalls normaler als die andern, als beispielsweise der mit 1-n KCl gefundene Wert. Natürlich *kann* interessehalber das Potential eines Metalls in einer 1-n-Lösung seines Salzes bestimmt werden, doch geben zu allgemeinem Vergleich die Resultate mit indifferenten fremdionigen Elektrolyten, z. B. mit 1-n KCl, einen objektiveren Überblick. Das wurde im I. Teil verschiedentlich betont (z. B. auf Seite 47); in erster Linie gilt dies für die Metall*legierungen* und damit eben auch für die Amalgame.

Aus diesem Grunde wurde im nachfolgenden eine Zusammenstellung von Aluminiumpotential-Messungen in verschiedenen Elektrolyten, hauptsächlich der im I. Teil nötig gewordenen und durchgeführten Untersuchungen über dieses Gebiet vorgenommen. Die weitere theoretische Begründung der erwähnten, hierzu verwendeten Messmethoden sowie der praktische und theoretische Vergleich der eigenen Resultate mit fremden soll erst nach Besprechung der Versuchsdurchführung und nach Aufführung der Messergebnisse bei der theoretischen Deutung der Resultate besprochen werden.

3. Experimentelles.

A. Messmethoden, Messinstrumente etc. Vorbehandlung der Elektroden und Durchführung der Messungen.

Für die Messmethoden, Messinstrumente, Bezugselektroden und Elektrolyte zu den nachstehend beschriebenen Untersuchungen gilt das bereits im I. Teil Gesagte[239]), ebenso was die Herstellung und die Vorbehandlung der Versuchselektroden betrifft. Auch die Tastversuche und die Durchführung der Messungen wurden analog der bereits beschriebenen Versuche[240]) vorgenommen. Über das Verhalten des Aluminiums bei den Zeit- und Schmirgelversuchen wurde in den Tabellen 1 und 2[241]) Aufschluss gegeben.

Hervorzuheben und damit kurz zu wiederholen wäre hier lediglich meine Beobachtung, dass eine — natürlich nicht amalgamierte — Aluminiumelektrode sofort nach dem Giessen ein bedeutend höheres Potential zeigt, als nach einigen Stunden. Der Potentialabfall, der ca. 5 bis 20 Stunden nach dem Giessen zu seiner Beendung erfordert, stellte sich ein, ob die Elektrode im Elektrolyten verblieb, oder ob ich sie an der Luft oder auch verschlossen liegen liess. Diese, auch bei den andern Metallen zu beobachtende Erscheinung tritt beim Aluminium in sehr erhöhtem Masse auf. Die Unterschiede zwischen sofortiger und späterer Messung nach dem Guss fallen entsprechend den Versuchsbedingungen natürlich sehr verschieden aus, betragen jedoch rund 500 Millivolt. Von den besagten Bedingungen spielt in erster Linie die Zeit *vom Moment des Giessens* bis zum *Moment der ersten Messung* eine grosse Rolle. Je rascher nach dem Giessen gemessen wird, um so höher wird auch das gemessene Potential und damit der Unterschied sein.

Sehr interessant ist der Umstand, dass dieses sofort nach dem Giessen gemessene, negativere Potential nachher auch durch starkes Schmirgeln und unmittelbar darauffolgendes Messen nicht wieder zu erreichen ist, auch nicht durch Erhitzen der Elektrode, sondern allein durch erneutes Giessen, dass aber andererseits das Potential nach dem Guss nur langsam, innert einiger Stunden fällt, um sich dann schliesslich asymptotisch einem endgültigen positiveren Wert zu nähern.

[239]) Seite 25 ff.
[240]) Seite 34 ff.
[241]) Seite 37 und 41.

Diese Abhängigkeit des Potentiales vom Alter der Elektrode wurde beim Aluminium anscheinend noch nicht beobachtet; sie trägt viel zur Deutung der Passivität bei, worüber auf Seite 125 ff. bereits berichtet wurde. *Herschkowitsch*, der die nämliche Beobachtung bei andern Metallen macht[242]), erwähnt nichts vom Aluminium. Er zieht aus derselben keine weiteren Schlüsse, verwertet sie jedoch, indem er zu seinen Messungen als Versuchs- wie als Gegenelektrode stets frisch gegossenes Metall gebraucht[243]). —

Hier wäre im speziellen noch einiges über das

Amalgamieren des Aluminiums,

das bei diesem Metall eine besondere Rolle spielt, beizufügen. Eine Aufzählung der verschiedenen Auffassungen zur Amalgamation des Aluminiums findet sich im Handbuch von *Guertler*[244]). Zusammengefasst sind die Möglichkeiten wie folgt: Reines Aluminium kann amalgamiert werden:

1. Durch Eintauchen von frisch gereinigtem Aluminium in Quecksilber, leichter noch in mit verdünnter Säure oder Base angefeuchtetes Quecksilber (diesen Punkt enthalten die früheren Anweisungen zur Amalgamation des Aluminiums nicht, er entstammt also lediglich eigenen Beobachtungen).

2. Durch vorherige Behandlung des Aluminiums mit Säure oder Base und sofortiges Eintauchen desselben in Quecksilber.

3. Durch Eintauchen des Aluminiums in eine Quecksilbersalz-Lösung.

4. Durch Zusammenbringen der beiden Metalle unter Erhitzung.

Der Einfachheit halber wurde meist 1. gewählt. Hierzu ist zu sagen, dass entgegen der von *Stern*[245]) geäusserten Ansicht, wonach gewöhnliches Aluminium, auch wenn es frisch gereinigt wurde (ohne Ätzung etc.), nicht ohne weiteres mit Quecksilber reagiere, konnte ich die Aluminiumelektroden nach vorheriger Reinigung mit einem trockenen Tuch durch blosses Eintauchen in Quecksilber amalgamieren; dabei wurde das Aluminium zeitweise unter dem Quecksilber gerieben. Die dabei entstehende Amalgamation ist allerdings *nicht immer sichtbar*, sie wird also erst dadurch bemerkt, dass an der Elektrode beim Liegenlassen an der Luft nach einigen Minuten die bekannten Ausblühungen von $Al(OH)_3$ entstehen. Eine solche Amalgamation ist aber für die auszuführenden Messungen vollauf genügend.

Verletzen (z. B. Brechen, Feilen etc.) des Aluminiums unter Quecksilber führt zu besonders starker Amalgamation an der verletzten Stelle[246]), diese ist alsdann glänzend, also sichtbar.

---

[242]) Z. ph. Ch. *27*, 138 ff. (1898).
[243]) Dass dies zu Ungenauigkeit führt, wurde verschiedentlich erwähnt, z.B. S. 9 f.
[244]) Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 226 ff.
[245]) Diss. E.T.H. 1923 S. 17.
[246]) *Stern*, Diss. E.T.H. S. 23.

Ebenso lässt sich nach meiner Beobachtung, analog der oben beschriebenen Zeitabhängigkeit des Aluminiumpotentials, *frisch gegossenes Aluminium weit besser durch blosses Eintauchen* in Quecksilber amalgamieren, als gelagertes, auch leichter als solches, das nach Lagerung geschmirgelt wurde.

B. Messergebnisse.

1. Gewöhnliches Aluminium.

Ein beliebiges, oberflächlich gereinigtes Stück Aluminium zeigte beim Messen des Potentials unter den sonst üblichen Verhältnissen sehr stark wechselnde, also vollkommen willkürliche Werte, in 1-n KCl beispielsweise solche zwischen −0,350 und −0,750 Volt für E_h. Wurde das Stück gut gereinigt und geschmirgelt, so stieg das Potential bis ca. −1,00 Volt. Von den Versuchen mit unter dem Elektrolyten geschabten Elektroden durch *Müller* und *Hölzl*[247]) sowie *Treadwell* und *Stern*[248]) wurde auf Seite 154 bereits gesprochen. Zwischen derartigen Versuchen mit chemisch reinem Aluminium und analogen mit gewöhnlicher Handelsware fand ich keinen einleuchtenden Unterschied.

Wurden die Aluminiumelektroden geschmirgelt, *einige Zeit liegen gelassen* und erst dann zur Bestimmung herangezogen, so stellte sich bei sämtlichen Messungen ein Wert ein, der sich für reines Aluminium um $E_h = -0{,}530$ bis −0,580, gemessen mit 1-n KCl, bewegt.

Während der ersten Stunde nach dem Giessen der Elektrode, insbesondere aber *unmittelbar* danach, ergaben sich, wie verschiedentlich erörtert, bedeutend höhere Potentialwerte.

Alle die besagten wechselnden Werte erhielt ich auch bei Wiederholung der Versuche mit den verschiedensten Elektrolyten und gleichfalls bei chemisch reinem Aluminium, wie bei gewöhnlichem Handelsaluminium. Auffallend ist hierbei jedoch, dass die Messungen mit alkalischen, vor allem mit *stark* alkalischen Lösungen unverhältnismässig höhere, aber auch sicherere Zahlen liefern. Diese Beobachtung wurde schon verschiedentlich gemacht[249]). So sind z. B. die Bestimmungen mit 2-n NaOH befriedigend reproduzierbar, indem sie sich sämtliche in den Grenzen $E_h = -1{,}340 \pm 0{,}01$ Volt bewegen und auch bei weitem nicht die Abhängigkeit von äussern Einwirkungen zeigen, wie diejenigen mit neutralen und sauren Elektrolyten.

Mit all diesen aufgeführten Zahlen und Versuchen ist jedoch zur Bestimmung des Aluminiumpotentiales nicht gross gedient. Es muss somit zur Erreichung dieses Zieles ein anderer Weg eingeschlagen werden.

---

[247]) Z. anorg. Ch. *121*, 103 (1922).
[248]) Helv. VII, 633 (1924).
[249]) Eine Übersicht hierzu bietet *Stern*, l. c. S. 29.

2. Legiertes Aluminium.

a) Legierungen mit Zinn.

Wurde das Aluminium mit Zinn vermischt, so zeigte sich ein interessantes Bild: Enthält das Aluminium nur wenige Prozente Zinn, so ist das Potential, gemessen unter denselben Bedingungen wie oben, bedeutend höher (vgl. S. 93 ff.) als dasjenige des reinen Aluminiums. Schon bei 3 At.-% Sn wird in 1-n KCl für E_h rund $-1{,}150$ Volt gefunden. Ferner weisen die Elektroden von ca. 3 bis ca. 70 At.-% Sn keinen merklichen Unterschied zwischen sofortiger Messung nach dem Giessen und derjenigen nach 24 Stunden auf, *d. h. diese Elektroden haben auch nach Lagerung noch die gleichen elektrochemischen Eigenschaften, wie sie eine reine Aluminiumelektrode nur unmittelbar nach dem Giessen zeigt* (vgl. Tabelle 32, S. 94, sowie Fig. 48 und 49, S. 95). Wenn auch bei den Elektroden von 3—70 At.-% Sn zwischen den besagten Messungen kein Unterschied zu ersehen ist — liegen doch z. T. die nach 24 Stunden erhaltenen Werte sogar höher als die erstgemessenen —, so dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach im Prinzip ein solcher dennoch vorhanden sein. Dieser ist jedoch, nach den Anzeichen, von viel geringerer Grössenordnung als derjenige des reinen Aluminiums und wird darum von den sekundären Einflüssen, besser gesagt von der Willkürlichkeit dieser Messungen *überdeckt.*

Denn auch die zinnhaltigen Aluminiumelektroden ergeben, trotzdem ihr Potential höher und somit näher dem gesuchten Wert liegt, ähnlich den reinen Aluminiumelektroden eine, wenn auch geringere, so doch immerhin noch merkbare Willkürlichkeit, in erster Linie nach Lagerung (vgl. Fig. 48 und 49). Sogleich nach dem Giessen fallen die Werte eindeutiger aus, was im Kurvenbild Fig. 48 offensichtlich zutage tritt.

b) Legierungen mit Quecksilber (Amalgame).

Zeigten schon die festen Legierungen des Aluminiums mit Zinn brauchbarere Potentialwerte als unlegiertes Aluminium, so erhielt ich dies in erhöhtem Masse mit Legierungen desselben mit Quecksilber, also mit Aluminiumamalgamen. Ja, mit amalgamierten Aluminiumelektroden sind ebenso sichere und reproduzierbare Zahlen zu erhalten wie mit jedem andern, als eindeutig bestimmbar bekannten Metall, beispielsweise Zink.

Die Willkürlichkeit, wie sie sich bei nicht amalgamierten Elektroden zeigte, ist vollkommen verschwunden. Infolgedessen kann auch für jeden Elektrolyten ein Potentialwert für amalgamiertes Aluminium angegeben werden, der sich in den meisten Fällen auf $\pm 0{,}010$ Volt reproduzieren lässt (vgl. Tabelle 46). Ob diese Zahlen

dem wahren Aluminiumpotential entsprechen, soll bei der theoretischen Deutung diskutiert werden. Hier sei nur festgehalten, dass auch sämtliche Elektroden der Legierungsreihe Al-Hg mit von 0—100% gegenseitig wechselndem Gehalt über den ganzen Konzentrationsbereich stets das Potential des nur oberflächlich amalgamierten Aluminiums zeigen, bis fast zum Punkt, da kein Al mehr im Hg vorhanden ist. D. h. die Kurve hat eine Form, wie dies Fig. 76 veranschaulicht: ist gar kein Hg zugegen, so ergibt sich eben das besagte, willkürliche, für neutrale Elektrolyte in 1-n-Konzentration um −0,550 Volt liegendes Potential (A in Fig. 76). Sind aber nur Spuren von Hg zugegen, so wird ein bedeutend höherer und auch sichererer Wert gemessen (B), d. h. die Kurve schnellt bei der geringsten Beimengung von Hg in die Höhe. Dieser schon mit Spuren von Hg gemessene Potentialwert zeigt sich nun konstant — und zwar im Vergleich zu andern Metallen hervorragend konstant — über den ganzen Konzentrationsbereich bis zu fast völliger Abwesenheit des Al. Auch beginnt hier die Kurve *später* zu fallen, als sie dies sonst allgemein bei andern Metallen tut, mit andern Worten, das Al kann in Legierungen mit Hg, eben in *flüssiger* Lösung in demselben, sein Potential bis zu einem Punkt geringerer Konzentration noch behaupten, als dies allgemein in Metallgemischen die negativere Komponente kann. Dieses Kurvenbild wird beim Messen der Al-Hg-Legierungsreihe mit

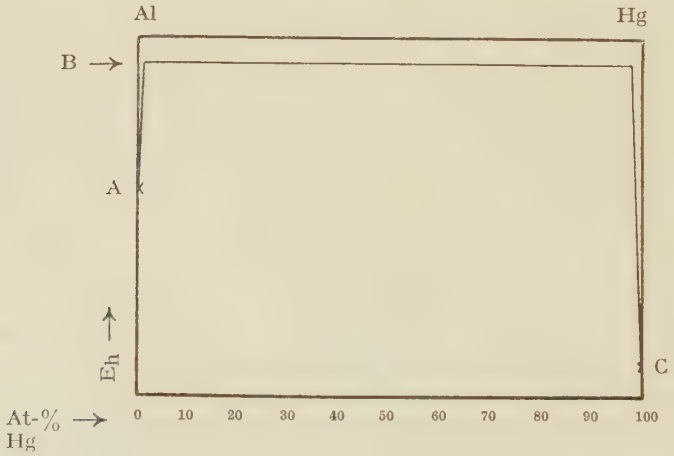


Fig. 76

Allgemeine Potentialkurve
der Al-Hg-Legierungen

A : Potential des gewöhnlichen, nicht amalg. Al in diesem Elektrolyten
B : „ „ amalgamierten Al „ „ „
C : „ „ reinen Hg „ „ „

den verschiedensten Elektrolyten erhalten, wie der Aufführung der Resultate bei *Guertler*[250]) oder den Ergebnissen von *Smits* und *de Gruyter*[251]), *Kremann* und *Müller*[252]) sowie *Smits* und *Gerding*[253]) deutlich zu entnehmen ist. Es liegt hier also, abgesehen von dem willkürlichen Wert des 100prozentigen Al, ein sehr ausgesprochenes Beispiel der Kurve *Typus A* (Fig. 73, S. 131) vor.

TABELLE 46.

Potential des gewöhnlichen und des amalgamierten Al in verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt	E_h in Volt					
	nicht amalgamiert			amalgamiert		
	Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel	Maxim.	Minim.
1-n $AlCl_3$	—0,501	—0,519	—0,487	—1,331	—1,336	—1,323
1-n KCl	—0,521	—0,557	—0,500	—1,328	—1,335	—1,320
1-n NaCl	—0,560	—0,612	—0,537	—1,320	—1,328	—1,312
1-n NH_4Cl	—0,498	—0,514	—0,481	—1,289	—1,303	—1,276
1-n NH_4NO_3	—0,351	—0,363	—0,340	—1,260	—1,270	—1,251
1-n Na_2SO_4	—0,517	—0,530	—0,504	—1,324	—1,332	—1,313
$^1/_{100}$-n H_2SO_4	—0,416	—0,419	—0,410	—1,103	—1,110	—1,096
$^1/_{10}$-n NaOH	—1,340	—1,377	—1,228	—1,438	—1,450	—1,430
2-n NaOH	—1,338	—1,379	—1,306	—1,497	—1,505	—1,492

c) Amalgamierte Aluminium-Zinn-Legierungen.

Genau dasselbe Bild wie mit der Al-Hg-Reihe erhielt ich durch Messung der *amalgamierten* Al-Sn-Legierungen: Die Beimengung von Sn zu einer Mischung von Al mit Hg (wobei nur wenig Hg vorhanden zu sein braucht) hat *keinen Einfluss* auf den Potentialwert, mit andern Worten, *amalgamiertes Al zeigt stets denselben Potentialwert, ob es auch Sn enthält oder nicht.* Bei den auf Seite 93 bis 115 aufgeführten Resultaten tritt dies sozusagen überall zutage, d. h. der in einem Elektrolyten für amalgamiertes Al einmal gemessene Wert zeigt sich auch nachher beim Legieren des Al mit Sn ziemlich konstant über einen grossen Teil des Konzentrationsbereiches. Die Kurvenbilder lassen dies am besten erkennen. Dieses Verhalten zeigt nun *jedes* amalgamierte Metall, beispielsweise ergibt amalgamiertes Sn das

[250]) Metallographie, Bd. II, 1. Teil, S. 226 ff.
[251]) Verh. kon. Akad. Amst. *23*, 966 (1920).
[252]) Z. Metallkunde *12*, 289 (1920).
[253]) Z. El.-Ch. *31*, 304 ff.

nämliche Potential, ob ihm Sb beigemengt wird oder nicht (vgl. Tab. 30 und 31, S. 87ff; in diesem Fall, weil Typus B vorliegt, selbstverständlich nur bis zum Eintreten der Verbindung SnSb). *Bei all den früheren Beispielen entspricht aber dieses, über den ganzen Konzentrationsbereich gemessene Potential dem wahren Potential des amalgamierten, beimengungslosen Metalls.* Das möchte ich für die Deutung der Resultate festhalten. Der Tabelle 47 lässt sich dies für die Al-Sn-Reihe deutlich entnehmen. Von den wenigen, den lokalen Vorgängen zuzuschreibenden Abweichungen (in Tab. 47 z. B. bei $^1/_{100}$-n H_2SO_4), die sich in speziellen Elektrolyten manchmal zeigen, muss selbstverständlich abgesehen werden; diese fallen nicht in den Rahmen der Potentialbestimmung, denn sie sind, wie gesagt, anderer Herkunft.

TABELLE 47.

Potential der wichtigsten amalgamierten Aluminium-Zinn-Legierungen in verschiedenen Elektrolyten.

Gew-% Al	Gew-% Sn	E_h in Volt KCl 1-n Mittel	H_2SO_4 $^1/_{100}$-n Mittel	NaOH $^1/_{10}$-n Mittel	NaOH 2-n Mittel
100	0	—1,328	—1,103	—1,438	—1,497
90	10	—1,330	—1,100	—1,429	—1,485
80	20	—1,327	—1,108	—1,433	—1,486
70	30	—1,327	—1,102	—1,439	—1,490
60	40	—1,328	—1,104	—1,436	—1,474
50	50	—1,331	—1,109	—1,438	—1,488
40	60	—1,331	—1,005	—1,441	—1,490
30	70	—1,328	—1,009	—1,430	—1,490
20	80	—1,330	—1,002	—1,437	—1,493

4. Theoretische Deutung der Resultate.

Nach all den aufgeführten Versuchen und nach den bei denselben gemachten Beobachtungen wurde ich zwangsweise zu der Schlussfolgerung geführt: *Das amalgamierte Aluminium zeigt das wahre Aluminiumpotential* (vgl. S. 143). Wie bei der theoretischen Vorbesprechung schon kurz angedeutet, lässt sich dies anhand der Versuchsergebnisse sowie der aus diesen gezogenen Folgerungen begründen.

Zu dieser Begründung spielen folgende Punkte eine Rolle:

a) Liegt bei einer Legierungsreihe als Potentialkurve Typus A vor, so wird über den grössten Teil des Konzentrationsbereiches *das Potential der negativeren Komponente* gemessen (vgl. S. 132 ff. und S. 142 ff.).

b) Befindet sich ein Metall in flüssiger Lösung in Hg, so wird dadurch, wie die Erfahrungstatsachen lehren, die innere Umwandlung verunmöglicht, d. h. die Moleküle des Metalls verbleiben im einatomigen Zustande; somit behält also das gelöste Metall seinen wahren Charakter (vgl. S. 126 ff. und S. 143 ff.). Denn die innere Umwandlung von ein- in mehratomige Moleküle, *die nur in festem Zustand vonstatten geht*, ist Ursache der inneren Passivität.

Zu a: Im I. Teil dieser Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Legierungs-Potentialkurven verschieden typisch ausfallen können. Die Potentialmessungen einer nicht typisch ausgefallenen Kurve waren aber stets mehr oder weniger willkürlich, während diejenigen einer typischen Kurve konstant ausfielen. Bei den amalgamierten Al-Sn-Legierungen wird nun über den grössten Teil des Konzentrationsbereiches ein und dasselbe Potential *konstant* gemessen (Tabelle 47). Es liegt also der Typus A rein äusserlich schon *eindeutig* vor, infolgedessen müsste der über den grösseren Teil des Konzentrationsbereiches gemessene Potentialwert dem Al zugeschrieben werden.

Zu b: Die eben zu a entwickelte Ansicht wird dadurch bestärkt, dass das reine, Sn-freie, aber amalgamierte Al genau denselben Potentialwert hat wie Sn-haltiges. Werden die auf Seite 137 ff. und Seite 142 ff. erörterten Anschauungen auf den Spezialfall Al-Sn angewandt, so heisst das: An der Oberfläche einer amalgamierten Aluminiumelektrode ist stets eine gewisse Menge flüssigen Amalgams vorhanden. In diesem bildet Al den negativeren Teil und zeigt, weil in flüssigem Lösungszustand, den wahren Potentialwert. Auch an der Oberfläche

einer amalgamierten Al-Sn-Legierungs-Elektrode befindet sich eine gewisse Menge flüssigen Amalgams, bestehend aus Al, Sn und Hg. In dieser Mischung ist wiederum Al der negativste Bestandteil, folglich sollte hier das gleiche Potential wie vorhin gemessen werden. *Dies trifft nun tatsächlich vollständig zu* (vgl. Tabelle 47, S. 164 sowie Fig. 50, S. 97; Fig. 52, S. 98; Fig. 55, S. 104 u. a.).

Aus dem Gesagten kann aber gefolgert werden: Wenn die gemessenen Werte nicht dem wahren Potential des Al entsprechen würden, so müsste zwischen dem Potentialwert einer amalgamierten, Sn-freien, und demjenigen einer amalgamierten, Sn-haltigen Aluminiumelektrode ein Unterschied auftreten; denn die Werte müssten dann willkürlich sein und es wäre undenkbar, dass bei Sn-freiem und Sn-haltigem Al *genau dieselbe* Willkürlichkeit herrschen würde. Hierzu besteht der beste Beweis in den Resultaten mit *nicht amalgamierten* Al-Sn-Legierungen. Bei diesen Elektroden tritt offenbar das wahre Al-Potential, insbesondere im Sn-freien Al, *nicht* hervor, eben der besagten vonstatten gegangenen Umwandlung wegen, die Werte sind mehr oder weniger willkürlich. Hier liegt nun dieser Unterschied auch tatsächlich vor: *die nicht amalgamierten Sn-freien und die nicht amalgamierten Sn-haltigen Aluminiumelektroden zeigen verschiedene Potentiale* (vgl. z. B. Fig. 49, S. 95; Fig. 51, S. 97; Fig. 53, S. 103).

Schliesslich zeigt auch die *Legierungsreihe Al-Hg* in wechselndem Konzentrationsverhältnis über den ganzen Konzentrationsbereich bis kurz vor Abwesenheit des Al stets dasselbe Potential[254]). Allerdings erweist die Potentialkurve von *Smits* und *Gerding*[255]) durch eine kleine Unstetigkeit im Gebiet von 0,25 -0,71 At.-% Hg nicht genau dieses Bild. Diese Abweichung ist jedoch, mit 0,06 Volt vom Durchschnitt, ziemlich gering, so dass ich sie lieber irgendwelchen äusseren, aktivierenden Umständen zuschreiben möchte, z. B. den in diesem Elektrolyten herrschenden ungewöhnlichen Verhältnissen (vgl. Fussnote 219), als einem prinzipiell potentialbestimmenden Vorgang, insbesondere auch darum, weil bei den vielen analogen Messungen nirgends ein ähnliches Resultat verzeichnet wird (Fussnoten 250—252) und weil die genannten Autoren selbst angeben, dass die Sicherheit ihrer Messungen in diesem Gebiet nicht so gross sei.

Hier wie bei den Al-Sn-Legierungen wird also die Kurve Typus A *direkt gemessen*, d. h. es wird nicht nur — z. B. infolge der herrschenden Verhältnisse — darauf geschlossen. Wie auf Seite 130 gesagt, entspricht nun dieses über den ganzen Konzentrationsbereich konstant gemessene Potential bei allen andern Fällen, da eine typische Kurvenform *direkt* gemessen wird, stets dem Potential der negativeren Komponente der Legierung. *Das muss demnach auch bei den Al-Legierungen der Fall sein.*

---

[254]) Vgl. Fussnoten 250—253.
[255]) Z. El.-Ch. *31*, 305 (1925).

Diese Betrachtungen führen mich zu nachstehendem Schluss: Das Potential des Aluminiums kann bestimmt werden, indem zur Messung *amalgamiertes Aluminium* verwendet wird. Wird dabei die Messung mit der bei Potentialbestimmungen allgemein üblichen Sorgfalt durchgeführt[256]), so muss bei derselben das wahre Potential des Aluminiums zutage treten, gleichwie das wahre Potential anderer Metalle sich auf diese Weise ergibt.

Bei Aufstellung einer Spannungsreihe wurde das Aluminiumpotential bisher meist weggelassen. Nach dem Gesagten dürfte dieses nunmehr jedoch als sicher angesehen werden. Vom Aluminium käme für die Spannungsreihe, nach hergebrachter Messung mit einer 1-n-Lösung eines betr. Salzes, der mit 1-n $AlCl_3$ erhaltene Potentialwert in Betracht. Nach meinen Messungen (Tabelle 46, S. 163) hat sich dieser zu

$$\mathbf{E_h = -1{,}331 \pm 0{,}005 \text{ Volt}}$$

(bezogen auf $H = \pm 0$) ergeben. Nimmt man den Durchschnitt der früher auf gleichem Weg erhaltenen Resultate (vgl. Tabelle 45, S. 152), so findet sich ein der obigen Zahl befriedigend naheliegender Wert. Auch das von *Drossbach*[257]) theoretisch gefundene Aluminiumpotential beträgt $E_h = -1{,}33 \pm 0{,}01$ Volt. Das Aluminiumpotential scheint also tatsächlich im Gebiet dieser Grössenordnung zu liegen und könnte darum mit rund $E_h = -1{,}33$ Volt in die Spannungsreihe aufgenommen werden.

---

[256]) Zu der üblichen Sorgfalt gehört beim Aluminium in erster Linie die *peinlichste Vermeidung einer Belastung* im Verlauf der Messung. Ferner ist es von Wichtigkeit, dass die Berührung: Luft/Elektrode/Elektrolyt vermieden wird, was durch Paraffinieren der Elektrode zu erreichen ist. Die Elektrode wird am unteren Ende vom Paraffin entblösst, amalgamiert und *sogleich* zur Messung herangezogen. Natürlich wird auch oben, zur Anbringung der Kontaktschraube, das Paraffin entfernt; wichtig ist nur, dass an der Grenzfläche: Luft/Elektrode/Elektrolyt die Elektrode von Paraffin umgeben ist (vgl. Fig. 11, S. 30). Welchen Einfluss die Belastung auf das Resultat hat, zeigen die Kurven Seite 97—112.

[257]) Z. El.-Ch. *33*, 114 ff. (1927).

5. Zusammenfassung des II. Teils.

1. Die im I. Teil dieser Abhandlung durchgeführten Messungen am Aluminium und seinen Legierungen, sowie die dabei gemachten Beobachtungen gaben Anlass, dieses Gebiet speziell vom Standpunkt der Potentialbestimmung beim Aluminium zu betrachten. Dies bildete somit die Aufgabe des II. Teils.

2. Auf Grund einer Reihe von Versuchen, im speziellen von Vergleichsversuchen zwischen Sn-freiem und Sn-haltigem Al, sowie auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen und unter Bezugnahme auf die im I. Teil gefolgerten Schlüsse betr. Potentialbildung, Passivität und Amalgamation und schliesslich unter Hinzuziehung fremder Resultate ergab sich die Folgerung: *Das amalgamierte Aluminium zeigt das wahre Aluminiumpotential.*

3. Diese Ansicht wurde anhand der erwähnten Versuche und Beobachtungen begründet.

4. Infolgedessen dürfte das Aluminiumpotential mit Hilfe einer amalgamierten Aluminiumelektrode unter Einhaltung der bei analogen Potentialbestimmungen üblichen Versuchsbedingungen bestimmbar sein.

5. Nach diesbezüglichen eigenen Messungen an amalgamierten Al- und Al-Sn-Elektroden ergab sich für Aluminium mit 1-n $AlCl_3$-Lösung der Wert (bezogen auf $H = \pm 0$):

$$\mathbf{E_h = -1{,}331 \pm 0{,}005\ Volt.}$$

6. Bei Vergleich dieser Zahl mit den früher auf gleichem Weg erhaltenen Resultaten und unter Berücksichtigung des theoretisch gefundenen Wertes könnte somit der Potentialwert des Aluminiums mit rund $E_h = -1{,}33$ *Volt* in die Spannungsreihe aufgenommen werden.

Lebenslauf.

Ich, Albert Otto Zellweger, Bürger von Basel und von Trogen, Appenzell A.-Rh., wurde am 12. September 1897 in Basel geboren, als Sohn des Eduard Zellweger, Kaufmann (gest. 1905), und der Elisabeth, geborene Preiswerk.

Nach Absolvierung der Primarschule besuchte ich in Basel die Realschule bis zum Jahr 1911, zu welcher Zeit ich gesundheitshalber die Schule verlassen musste. Hierauf wurde ich in der französischen Schweiz, zuerst auf dem Lande, später in Lausanne weiter unterrichtet. Bei der Berufswahl fiel mir der Entscheid zwischen Musik und den praktisch angewandten Naturwissenschaften schwer.

Nach dem Entschluss, Elektroingenieur zu werden, war ich 1916—1919 zur praktischen Lehre für Elektrotechniker als Volontär bei den Firmen Curt Bruder, G. Meidinger u. Co. sowie bei einer Installationsfirma, alle drei in Basel, tätig. Während dieser Zeit besuchte ich in Nachmittags- und Abendkursen die Allgemeine Gewerbeschule, die Widemann'sche Handelsschule und das Konservatorium, im Sommersemester 1918 ferner als Hörer Vorlesungen und ein Praktikum über elektrische Messungen und allgemeine Physik an der Universität Basel.

1919 wurde ich, nach bestandener Aufnahmeprüfung, Schüler des Technikums Winterthur, Abt. Elektrotechnik. Jedoch schon nach dem ersten Semester gab ich meinem Wunsch, mich der Wissenschaft zuzuwenden, nach und bereitete mich deshalb zum Abitur vor. Die Vorbereitung dauerte — mit einer Unterbrechung von acht Monaten, während der ich als Elektromechaniker in Stellung war — bis Frühjahr 1921. Mit diesem Zeitpunkt erreichte ich auch als Musiker, zu welchem ich mich nebenher ausgebildet hatte, die Berufsfähigkeit.

Im Frühjahr 1921 bestand ich in Zürich die kantonal-zürcherische Maturitätsprüfung und liess mich darauf bei der Universität Basel immatrikulieren. Während der Jahre 1922—1924 war ich an der Universität Berlin immatrikuliert, seither wieder in Basel.

In der Zeit vom Juli bis Oktober 1924 führte ich im phys.-chem. Institut der Universität Basel für Herrn Professor Dr. Hallauer eine Arbeit durch, welche sich mit spektral-analytischen Messungen an verschiedenen Gläsern und Glasersatzmitteln befasste.

Von Juli bis Dezember 1926 war ich nebenberuflich als Programmleiter der Radiostation Basel, Mai bis September 1927 vollamtlich als stellvertretender Leiter der Radiostation Bern und als Redaktor der dortigen Radiozeitschrift in Stellung; ich blieb aber dennoch bei der Universität Basel immatrikuliert. Die übrige Zeit fiel ausschliesslich meinem Studium, d. h. der vorliegenden Arbeit zu. Diese habe ich im Phys.-chem. Institut der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli durchgeführt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika:

In *Basel* der Herren Professoren und Dozenten A. L. Bernoulli, Buchner, Bürki, Fr. Fichter, Hagenbach, Joel, Knapp, Nef, Rupe, Alfred Schmid, Veillon, Zehnder, Zickendraht.

In *Berlin* der Herren Professoren und Dozenten Eggert, Friedländer, Paneth, Rosenmund, Schaefer, Schroeter, Wolf; nur kurze Zeit auch bei den Herren Professoren Abert und Schünemann.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle allen den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank für ihre Bemühungen auszusprechen.